

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Irina DEMIDOVA-BUIZINIENĖ

KOMPOZICINIO DEFLOKULIANTO POVEIKIS UGNIAI ATSPARAUS BETONO STRUKTŪRAI IR SAVYBĖMS

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (08T)



LEIDYKLA
Vilnius TECHNIKA 2014

Disertacija rengta 2010–2014 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Mokslinis vadovas

dr. Ina PUNDIENĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Pirmininkas

prof. habil. dr. Antanas LAUKAITIS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

Nariai:

dr. Diana BAJARE (Rygos technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T),

dr. Marijonas SINICA (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T),

dr. Danutė VAIČIUKYNIENĖ (Kauno technologijos universitetas, statybos inžinerija – 02T),

doc. dr. Sigitas VĖJELIS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2015 m. sausio 27 d. 10 val.** Vilniaus Gedimino technikos universiteto posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lietuva.

Tel. (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112; el. paštas doktor@vgtu.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2014 m. gruodžio 23 d.

Disertaciją galima peržiūrėti interneto svetainėje <http://dspace.vgtu.lt/> ir Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lietuva).

VGTU leidyklos TECHNIKA 2291-M mokslo literatūros knyga

ISBN 978-609-457-737-6

© VGTU leidykla TECHNIKA, 2014

© Irina Demidova-Buizinienė, 2014

demidova.irina@gmail.com

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Irina DEMIDOVA-BUIZINIENĖ

INFLUENCE ON REFRACTORY CASTABLES PROPERTIES AND STRUCTURE OF COMPOSITE DEFLOCCULANT

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
MATERIALS ENGINEERING (08T)



LEIDYKLA
Vilnius TECHNIKA 2014

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2010–2014.

Supervisor

Dr Ina PUNDIENĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

The Dissertation Defense Council of Scientific Field of Materials Engineering of Vilnius Gediminas Technical University:

Chairman

Prof Dr Habil Antanas LAUKAITIS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

Members:

Dr Diana BAJARE (Riga Technical University, Materials Engineering – 08T),

Dr Marijonas SINICA (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T),

Dr Danutė VAIČIUKYNIENĖ (Kaunas University of Technology, Civil Engineering – 02T),

Assoc Prof Dr Sigitas VĖJELIS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defense Council of Materials Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **10 a. m. on 27 January 2015**.

Address: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania

Phone +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; e-mail doktor@vgtu.lt

A notification on the intend defending of the dissertation was sent on 23 December 2014.

A copy of the doctoral dissertation is available for review at the Internet website <http://dspace.vgtu.lt> and at the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

Reziumė

Disertacijoje nagrinėjami ugniai atsparaus lietinio betono savybės su skirtingais deflokuliantų priedais. Pagrindiniai tyrimo objektai: ugniai atspari rišamoji medžiaga ir ugniai atsparūs betonai su kompoziciniu deflokuliantu. Pastaruoju metu, kuriant naujus kaitrai atsparius betonus ir tobulinant jų gamybos technologiją, pradėti taikyti „naujos kartos“ polikarboksilatinių esteriu pagrindu sukurti deflokuliantai, įvairūs ultradispersinių ir cheminių priedų mišiniai, pasižymintys ne tik deflokuliuojančiomis, bet ir struktūros susidarymą reguliuojančiomis savybėmis. Tačiau struktūros susidarymo veikimo mechanizmas nėra išsamiai ištirtas, todėl sėkmingas deflokuliantų taikymas reikalauja specialių sąlygų ir paruoštų aukštos kokybės ugniai atsparių betonų komponentų. Šie tyrimai svarbūs ne tik medžiagotyros teoriniams pagrindams pagilinti, bet ir statybų pramonės uždaviniams spręsti. Pagrindinis disertacijos tikslas – ištirti kompozicinio deflokulianto poveikio mechanizmą ugniai atsparaus betono rišiklio struktūrai ir sukurti geresnėmis stipruminėmis savybėmis pasižymintį ilgaamžišką ugniai atsparų betoną. Naudojant disertacijoje aprašytą tyrimų metodiką, sprendžiami šie pagrindiniai uždaviniai: skirtingo tipo pavienių ir kompozicinių deflokuliuojančių priedų poveikio ypatumai ugniai atspariai rišamajai medžiagai, susidedančiai iš aluminatinio cemento ir SiO_2 mikrodulkių, hidratacijos procesams ir struktūros formavimuisi ir kompozicinių deflokuliuojančių priedų poveikio sukurtu ugniai atsparaus lietinio betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms dėsningumai

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, naudotos literatūros ir autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašai.

Įvadiniame skyriuje aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas, formuluojamas darbo tikslas bei uždaviniai, darbo mokslinis naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė, ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pristatomos disertacijos tema autoriaus paskelbtos publikacijos ir pranešimai konferencijose bei disertacijos struktūra.

Pirmasis skyrius skirtas literatūros analizei. Jame pateikta ugniai atsparių lietinių betonų ir skirtingo tipo deflokuliantų apžvalga.

Antrajame skyriuje pateiktas žaliavų aprašymas ir tyrimų metodikos.

Trečiajame skyriuje tiriamas deflokuliantų poveikis ugniai atsparios rišamosios medžiagos struktūrai ir ugniai atsparaus betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei nustatomi dėsningumai, leidžiantys prognozuoti ugniai atsparaus betono stiprumines ir kitas savybes.

Disertacijos tema paskelbti septyni straipsniai, iš jų trys – straipsnių rinkiniuose, įtrauktuose į Thomson ISI sąrašą. Disertacijos tema perskaityti septyni pranešimai Lietuvos bei kitų šalių konferencijose.

Abstract

The subject of this dissertation is properties of refractory castable, mixed with different types of deflocculant. Objects of the study are as follow: refractory binding matrix and refractory castable with composite deflocculant. Recently, while new refractory castable producing technologies are being developed, “next generation” deflocculants composed of polycarboxylate esters have been synthesized. These deflocculants are various mixtures of ultradispersive and chemical additives that offer not only deflocculative properties, but also regulate structure formation process. However, the mechanism of structural formation has not been properly investigated yet. Therefore, for successful deflocculant application specific conditions and composed high-quality refractory castable components are needed, which means that for wider deflocculants use further detailed investigations are required. The main objectives of the dissertation are (1) to investigate a mechanism of an action of the composite deflocculant on a refractory matrix structure and (2) to compose long-living refractory castable that would have better resistancy values. Principal tasks of the study are as follow: (1) to investigate, how different types of single or composite deflocculative supplements influence structure formation and hydration processes of refractory binding matrix, composed of aluminat concrete and SiO_2 microdust and (2) to investigate the pattern of the impact of composite deflocculative supplements on refractory physical and mechanical characteristics of castable.

The dissertation consists of the following parts: introduction, three chapters, a list of references and author's publications on the topic of the dissertation.

The introduction focuses on a subject matter to be examined, current interest in it and scientific novelty of the study. The study describes the object and methods of the research, formulates the objective and tasks, discusses practical importance of the results and states final theses. All dissertation topic-related author's publications and oral presentations are listed and dissertation structure is described at the end of the introduction.

The first chapter of the dissertation reviews relevant literature. It looks over refractory castables and various types of deflocculant.

The second chapter focuses on materials and methods of the research.

The third chapter describes the impact of deflocculants on the structure of refractory binding matrix and refractory castable physical, mechanical properties, and states that there is a trend, due to which it becomes possible to predict refractory castable resistance and other characteristics.

Seven papers have been published on the subject of the dissertation. Seven oral presentations have been made on the subject of the dissertation at local and international conferences.

Žymėjimai

Simboliai

V/C – vandens ir cemento santykis;
V/K – vandens ir kietųjų komponentų santykis;
 V_{UG} – ultragarso impulso greitis;

Santrumpos

AH₃ – Al₂O₃·3H₂O;
CA – CaO·Al₂O₃;
CA₂ – CaO·2Al₂O₃;
CAH₁₀ – CaO·Al₂O₃·10H₂O;
C₂AH₈ – 2CaO·Al₂O₃·8H₂O;
C₃AH₆ – 3CaO·Al₂O₃·6H₂O;
C₁₂A₇ – 12CaO·7Al₂O₃;
CASH – CaO·Al₂O₃·SiO₂·H₂O;
C₂ASH₈ – 2CaO·Al₂O₃·SiO₂·8H₂O;
CAC – kalcio aluminato cementas (angl. – Calcium aluminate cement);
EGZO – egzotermijos reakcija;
FS-10, FS-20, FS-30, FS-40, FS-60 – deflokuliantas polikarboksilato pagrindu;
G70 – aliuminatinis cementas Gorkal 70;
H – H₂O;

YMCKLB – ypač mažo cemento kiekio lietiniai betonai;
MCKLB – mažo cemento kiekio lietiniai betonai;
NT – natrio tripolifosfatas ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$);
PCE – polikarboksilatas;
SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas;
S – silicio oksido (SiO_2) mikrodulkės;
ULC – ypač lengvas betonas (angl. – Ultra-light castable);
VCKLB – vidutinio cemento kiekio lietinis betonas.

Terminai ir apibrėžimai

Deflokuliuotasis lietinis betonas – hidrauliškai surištas ugniai atsparus lietinis betonas, į kurio sudėtį įeina cementinis arba kitas hidraulinis rišiklis, ne mažiau kaip 2 % bendros masės itin smulkios dalelės (mažesnės nei vienas mikronas) ir bent vienas deflokuliantas.

Deflokuliantas – tirpusis junginys (dažniausiai elektrolitas), kuris, pridėtas net ir labai mažais kiekiais, sumažins vandens kiekį, reikalingą skystoje terpėje suformuoti kietųjų miltelių disperguotąsias suspensijas.

Gniuždymo stipris – Didžiausias gniuždymo įtempis, kurį bandinys išlaiko gniuždymo bandymo metu.

Įprastinis lietinis betonas – hidrauliškai surištas ugniai atsparus lietinis betonas, į kurio sudėtį įeina cementas, bet be deflokulianto.

Nano – priešdėlis reiškia, kad priedas ar medžiaga yra nanodydžio (10^{-9} m).

Turinys

IVADAS.....	1
Problemos formulavimas	1
Darbo aktualumas	2
Tyrimų objektas	3
Darbo tikslas	3
Darbo uždaviniai.....	3
Tyrimų metodika.....	4
Darbo mokslinis naujumas.....	4
Darbo rezultatų praktinė reikšmė	4
Ginamieji teiginiai	4
Darbo rezultatų aprobavimas	5
Disertacijos struktūra	5
Padėka.....	5
 1. UGNIAI ATSPARIŲ BETONŲ SU DEFLOKULIANTAIS MOKSLINIŲ TYRIMŲ APŽVALGA.....	 7
1.1. Ugniai atsparūs betonai	8
1.2. Ugniai atsparaus vidutinio cemento kiekio deflokuliuoto lietinio betono komponentai ir jų savybės	10
1.2.1. Aliuminatinis cementas	10
1.2.2. Ultradispersiniai priedai	11
1.2.3. SiO ₂ mikrodulkės	11

1.2.4. Užpildai	16
1.2.5. Deflokuliantai	17
1.3. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas	30
2. ŽALIAVOS IR TYRIMŲ METODIKOS APŽVALGA	33
2.1. Žaliavų charakteristikos	33
2.1.1. Aliuminatinis cementas	33
2.1.2. SiO ₂ mikrodulkės	34
2.1.3. Užpildas.....	35
2.2. Tyrimų metodika.....	37
2.3. Antrojo skyriaus išvados.....	42
3. KOMPOZICINIO DEFLOKULIANTO EFEKTYVUMO VERTINIMAS	43
3.1. Deflokuliantų poveikio ugniai atsparios rišamosios medžiagos rišimosi procesui tyrimai	43
3.1.1. Poveikio ugniai atsparios rišamosios medžiagos pH įvertinimas	43
3.1.2. Poveikio ugniai atsparios rišamosios medžiagos klampai įvertinimas	45
3.2. Skirtingų deflokuliantų poveikio ugniai atsparios rišamosios medžiagos hidratacijos procesui nustatymas	47
3.2.1. Kolorimetriniai ugniai atsparios rišamosios medžiagos savybių nustatymai	47
3.2.2. Ugniai atsparios rišamosios medžiagos savybių ultragarsu nustatymas	51
3.3. Terminio apdorojimo poveikio ugniai atspariai rišamajai medžiagai įvertinimas	53
3.3.1. Poveikio su pavieniais deflokuliantais įvertinimas	53
3.3.2. Poveikio su kompoziciniu deflokuliantu įvertinimas.....	57
3.4. Ugniai atsparios rišamosios medžiagos su pavieniais ir kompoziciniu deflokuliantu mikrostruktūros tyrimai skenuojančiu elektroniniu mikroskopu	64
3.5. Vidutinio cemento kiekio lietinio betono su pavieniais ir kompoziciniais deflokuliantais tyrimai	66
3.5.1. Poveikio betono tešlos hidratacijos eigai įvertinimas	66
3.5.2. Mechaninių betono savybių su pavieniais deflokuliantais įvertinimas	67
3.5.3. Mechaninių betono savybių su kompoziciniu deflokuliantu įvertinimas.....	68
3.5.4. Betono su pavieniais ir kompoziciniu deflokuliantu tankio įvertinimas	70
3.5.5. Deformacinių betono su kompoziciniu deflokuliantu savybių įvertinimas.....	72
3.5.6. Betono su pavieniais ir kompoziciniu deflokuliantu terminio patvarumo įvertinimas.....	73

3.6. Trečio skyriaus išvados	75
BENDROSIOS IŠVADOS	77
LITERATŪRA IR ŠALTINIAI	81
AUTORIAUS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS.....	89
SUMMARY IN ENGLISH	91
PRIEDAI ¹	103
A priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijoje skelbtą medžiagą mokslo daktaro disertacijoje.....	104
B priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos.....	118

¹Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

Contents

INTRODUCTION.....	1
Issue of the study	1
Relevance of the study	2
Object of the study	3
Targets of the study.....	3
Objectives of the study.....	3
Methods of the study.....	4
Scientific novelty	4
Practical significance of the findings of the study	4
Final theses	4
Approval of the findings of the study	5
Structure of the dissertation	5
Gratitude	5
 1. REVIEW OF THE LITERATURE ON THE SUBJECT OF REFRACTORY CASTABLES WITH DEFLOCCULANTS	 7
1.1. Refractory castables	8
1.2. Components of medium-cement deflocculated refractory cast castable	10
1.2.1. Aluminate cement	10
1.2.2. Ultradispersive additives.....	11
1.2.3. SiO ₂ microdust	11
1.2.4. Binding matrix	16

1.2.3. Deflocculants	17
1.3. Conclusions of the first chapter and formulation of the objectives of the dissertation	30
2. REVIEW OF RAW MATERIALS AND METHODS OF RESEARCH.....	33
2.1. Characteristics of raw materials	33
2.1.1 Aluminous cement	33
2.1.2. SiO ₂ microdust	34
2.1.3. Aggregate.....	35
2.2. Methods of the study.....	37
2.3. Conclusions of the second chapter	42
3. COMPOSITE DEFLOCCULANT EFFICIENCY ASSESSMENT.....	43
3.1. Investigation of the impact of deflocculants on refractory matrix binding process.....	43
3.1.1. Evaluation of the impact of deflocculants on refractory binding matrix pH	43
3.1.2. Evaluation of the impact of deflocculants on refractory binding matrix viscosity	45
3.2. Determination of the impact of different deflocculants on refractory binding matrix hydration process	47
3.2.1. Calorimetric analysis of refractory binding matrix characteristics	47
3.2.2. Ultrasound analysis of refractory binding matrix characteristics.....	51
3.3. Evaluation of heat-treating impact on refractory binding matrix	53
3.3.1. Evaluation of of the impact of single deflocculants	53
3.3.2. Evaluation of of the impact of composite deflocculants	57
3.4. Investigation of microstructure of refractory binding matrix with single deflocculants with SEM	64
3.5. Investigations of medium-cement castable with single and composite	66
3.5.1. Evaluation of the impact of single and composite deflocculants on hydration process.....	66
3.5.2. Evaluation of mechanical characteristics of refractory castables with single deflocculants	67
3.5.3. Evaluation of mechanical characteristics of refractory castable with composite deflocculant	68
3.5.4. Evaluation of density of refractory castables with single and composite deflocculants.....	70
3.5.5. Evaluation of deformity characteristics of refractory castables with composite deflocculant.....	72
3.5.6. Evaluation of heat resistance of refractory castables with single and composite deflocculant	73
3.6. Conclusions of the third chapter	75
GENERAL CONCLUSIONS.....	77

REFERENCES	81
LIST OF PUBLICATIONS OT THE AUTHOR ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION.....	89
SUMMARY IN ENGLISH	91
ANNEXES ¹	103
A annex. The co-authors agreement to present publications.....	104
B annex. Copies of author scientific publications on the subject of dissertation.....	118

¹Annexes in the attached CD.

Įvadas

Problemos formulavimas

Šiuolaikinis dinamiškas pramonės vystymas neišsivaizduojamas be naujų, atitinkančių vis sudėtingesnius eksploatacinius reikalavimus ugniai atsparių betonų naudojimo energetiniuose įrenginiuose ir objektuose. Tokių medžiagų poreikis plėtojant chemijos, energetikos, statybos, išteklių kasybos ir žaliavų perdirbimo pramonę nuolat auga. Sudėtingos ugniai atsparių betono gaminių montavimo ir eksploatacijos sąlygos diktuoja poreikį kurti ilgalaikius ugniai atsparius betonus, kurių savybės gali būti reguliuojamos pagal vartotojų poreikį. Todėl vis plačiau įvairiose pramonės šakose pritaikomi ugniai atsparūs betonai su sumažintu cemento kiekiu, kurie, palyginus su įprastiniais ugniai atspariais betonais, turinčiais savo sudėtyje didelį kiekį brangaus aliuminatinio cemento, pasižymi daug tankesne struktūra, mažesniu poringumu ir kelis kartus didesniu stipriu. Šių betonų gamybos technologijoje plačiai taikomi įvairūs aktyvūs mineraliniai ultradispersiniai priedai ir cheminės įmaišos, kurių dėka pasiekiamos ypatingos betono tešlų reologinės ir sukietėjusio betono fizikinės-mechaninės savybės.

Pastaruoju metu, kuriant naujus kaitrai atsparius betonus ir tobulinant jų gamybos technologiją, pradėti taikyti „naujos kartos“ polikarboksilatinių esterijų pagrindu sukurti deflokuliantai – nanomodifikatoriai, įvairūs ultradispersinių ir cheminių priemaišų mišiniai, pasižymintys ne tik deflokuliuojančiomis, bet ir

struktūros susidarymą reguliuojančiomis savybėmis. Tačiau jų veikimo poveikis nėra išsamiai ištirtas ir išstobulintas. Sėkmingas jų taikymas reikalauja naujų ir išsamių tyrimų, sukuriant specialias sąlygas bei panaudojant specialiai paruoštus aukštos kokybės ugniai atsparių betonų komponentus.

Darbo aktualumas

Pastaruoju metu vis dažniau susiduriama su iškastinio kuro trūkumo problema. Senkant gamtiniais ištekliais, vis labiau orientuojamasi į atsinaujinančio kuro šaltinius, todėl Lietuvoje planuojama pastatyti, o kai kur jau ir yra pastatyti energetiniai įrenginiai, skirti regioninio atsinaujinančio kuro naudojimui. Degant tradiciniam kurui energetinių įrenginių išklojos nukenčia žymiai mažiau, nei deginant atsinaujinantį kurą, nes įrenginiuose taikomos padidinto intensyvumo kuro degimo technologijos (pvz.: „burbuliuojančio verdančio sluoksnio“). Degimo metu kuras kartu su inertine medžiaga (0,4–3,0 mm stambumo smėliu) „verda“ šalto ir karšto oro srovėse; vyksta labai aktyvūs šilumos mainai (temperatūra siekia 1000–1500 °C), agresyvūs produktai, išsiskiriantys degimo metu, sąveikauja su įrenginio iškloja, kurią dilina dujų ir kietų dalelių srautas. Taip pat iškloją veikia mechaniniai ir terminiai smūgiai. Deginant medieną susidaro pelenai, kuriuose gali būti iki 15 % šarminių junginių, kurie, difunduojant į iškloją, reaguodami su išklojos mineralais ją ardo. Taip pat sudegus nevisam kurui susidaro CO dujos, pasižyminčios agresyviu koroduojančiu poveikiu ugniai atsparioms medžiagoms. Tradiciškai naudojami ugniai atsparūs betonai yra brangūs ir tokiomis sąlygomis nėra ilgaamžiai, o remonto darbai reikalauja didelių materialinių ir laiko sąnaudų.

Visas paminėtų faktorių kompleksas, atspindintis sudėtingas eksploatacijos sąlygas, reikalauja kurti ypatingo stiprio, ilgalaikiškumo ir atsparumo medžiagas. Todėl prognozuojamas didelis poreikis ugniai atsparių betonų, pritaikytų eksploatacijai atsinaujinančiu kuru kūrenamuose energetiniuose įrenginiuose. Be to, naujų technologiškai ilgalaikių ugniai atsparių betonų kūrimas yra aktuali problema.

Norint spręsti šią problemą ir gauti geresnėmis savybėmis pasižyminčius ugniai atsparius betonus galima pasirinkti keletą būdų: mažinti cemento kiekį betone, naudoti brangius, aukštos kokybės nano-, ultradispersinius ir stambius užpildus arba naudoti reologines savybes modifikuojančius deflokuliantus.

Deflokuliantų ir ultradispersinių priedų panaudojimas ugniai atsparių betonų gamyboje siejamas su šių betonų technologiniais privalumais ir betonų eksploatacinių savybių gerinimu. Naujai kuriamų ugniai atsparių betonų gamybai reikalingi deflokuliantų priedai, galintys valdyti ne tik betono reologines savybes, bet ir hidratacijos trukmę, struktūros išsivystymą kietinimo metu ir fizikines-mechanines savybes betonui esant aukštoje temperatūroje. Nauja, efektyvi

ugniai atsparių betonų savybių valdymo priemonė, apie kurią dar mažai kalbama mokslinėse publikacijose, yra skirtingų deflokuliantų mišinys (kompozicinis deflokuliuojantis priedas). Dėl ypatingo deflokuliantų derinio sinergetinio poveikio užtikrinamos ne tik geros betonų reologinės savybės, bet ir ženkliai aukštesnės, lyginant su betonais ir su pavieniais deflokuliantais, stipruminės bei ilgalaikiškumo charakteristikos. Sprendžiant iš atliktų preliminarinių tyrimų, šis skirtumas išryškėjo būtent po džiovavimo, kurio metu betono su kompoziciniu deflokuliuojančiu priedu gniuždymo stipris pasiekė 140–160 MPa. Tuo tarpu betono su pavieniais deflokuliantais – 60–80 MPa. Pavienių deflokuliantų poveikis ugniai atsparių betonų reologinėms ir fizikinėms savybėms yra nemažai tirtas, tačiau tyrimų, atskleidžiančių kompozicinių deflokuliantų veikimą, yra labai mažai ir jie netiria deflokuliantų derinio veikimo mechanizmo.

Tyrimų objektas

Darbo tyrimų objektas – ugniai atsparaus betono rišiklis su kompoziciniu deflokuliantu ir jo pagrindu sukurtas ugniai atsparus betonas.

Darbo tikslas

Ištirti kompozicinio deflokulianto poveikį ugniai atsparaus betono rišiklio, susidedančio iš cemento, SiO_2 mikrodulkių ir vandens, reologinėms savybėms ir struktūrai bei sukurti geresnėmis stipruminėmis savybėmis pasižymintį ilgalaikišką ugniai atsparų betoną.

Darbo uždaviniai

Darbo tikslui pasiekti darbe reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Parinkti ugniai atsparaus betono rišiklio, susidedančio iš cemento, SiO_2 mikrodulkių ir vandens, reologines savybes modifikuojančius priedus, užtikrinančius mažiausią rišiklio teslos dinaminę klampą.
2. Ištirti skirtingo tipo pavienių ir kompozicinių deflokuliuojančių priedų poveikį ugniai atsparaus betono rišiklio, susidedančio iš cemento, SiO_2 mikrodulkių ir vandens, teslos hidratacijos procesams, šilumos išsiskyrimui ir struktūros formavimuisi.
3. Ištirti skirtingo tipo pavienių ir kompozicinio deflokuliuojančių priedų poveikio ypatumus sukietintos ugniai atsparios rišamosios medžiagos, susidedančios iš cemento ir SiO_2 mikrodulkių, mineralinei sudėčiai po terminio apdorojimo 60–110 °C temperatūroje.

4. Ištirti kompozicinio deflokulianto poveikį sukurto betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei nustatyti dėsningumus, leidžiančius prognozuoti ugniai atsparaus betono stiprumines, terminio patvarumo bei kitas savybes.

Tyrimų metodika

Pagrindinės ugniai atsparaus betono savybės šiame darbe buvo nustatomos remiantis LST EN ISO 1927 standartais. Medžiagos struktūrai vertinti buvo naudojami optinės ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos, rentgenografinės ir ultragarsinės analizės metodai. Rišamųjų medžiagų hidratacijos metu išsiskyrusiai šilumai įvertinti buvo panaudotos diferencinės kalorimetrijos ir egzoterminio proceso temperatūros nustatymo metodikos.

Darbo mokslinis naujumas

Rengiant disertaciją buvo gauti šie medžiagų inžinerijos mokslui nauji rezultatai:

1. Ištirtas skirtingo tipo pavienių ir kompozicinio deflokulianto priedų poveikis ugniai atsparaus betono rišiklio, susidedančio iš cemento, SiO_2 mikrodulkių ir vandens, klampiai.
2. Išaiškintas ugniai atsparaus betono rišiklio ir skirtingo tipo pavienių ir kompozicinių deflokuliantų sąveikos mechanizmas.
3. Išaiškintas skirtingo tipo pavienių ir kompozicinio deflokulianto priedų poveikis ugniai atsparaus betono rišiklio mineralinei sudėčiai po kietinimo ir džiovinimo.
4. Sukurtas naujas ugniai atsparus betonas su kompoziciniu deflokuliantu, pasižymintis 2 kartus didesniu gniuždomuoju stipriu nei betonas su pavieniais deflokuliantais.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Tyrimų rezultatai gali būti naudojami įvairių ugniai atsparių išklojų gamybai energetiniuose įrenginiuose, biokatilinėse, termofikacinėse jėgainėse, o taip pat įvairiuose atliekų deginimo įrenginiuose ir krosnyse.

Ginamasis teiginys

Kompozicinis deflokuliantas yra aktyvus ugniai atsparaus betono rišiklio modifikatorius, leidžiantis reguliuoti ir kontroliuoti jo pagrindu sukurto ugniai atsparaus betono struktūros susidarymą bei savybes.

Darbo rezultatų apibavimas

Disertacijos tema yra atspausdinti 7 moksliniai straipsniai: trys – mokslo žurnaluose, įtrauktuose į *Thomson Reuters Web of Knowledge* leidinių sąrašą (Pundienė I. *et al.* 2012; Stonys R. *et al.* 2012, Demidova-Buizininė I. *et al.* 2014); vienas – mokslo žurnale, įtraukta į *ISI Proceeding* leidinių sąrašą (Pundienė I. *et al.* 2011); vienas – tarptautinės duomenų bazės mokslo žurnale (Stonys R. *et al.* 2011); vienas – recenzuojamame mokslo leidinyje (Demidova-Buizininė I. *et al.* 2014;); vienas – konferencijų pranešimo medžiagoje (Pundienė I. *et al.* 2014).

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai buvo paskelbti septyniose mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir užsienyje:

1. Jaunųjų mokslininkų konferencijoje „*Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities*“ 2010 m. Vilniuje;
2. Tarptautinėje konferencijoje „*The International Conference of Refractorists and Metallurgists*“ 2011 m., 2013 m. Maskvoje, Rusijoje;
3. Tarptautinėje konferencijoje „*The 5th Baltic Conference on Silicate Materials Baltsilica 2011*“ 2011 m. Rygoje, Latvijoje;
4. Tarptautinėje konferencijoje „*53rd International Scientific Conference Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni*“ 2012 m. Rygoje, Latvijoje;
5. Tarptautinėje konferencijoje „*Materials Science*“ 2011 m. Kaune;
6. Tarptautinėje konferencijoje „*Innovative Technologies and Economics in Engineering*“ 2014 m. Jurgoje, Rusijoje.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai ir bendrosios išvados.

Darbo apimtis yra 90 puslapių, neįskaitant santraukos anglų kalba ir priedų, tekste panaudoti 36 paveikslai ir 13 lentelių. Rašant disertaciją buvo panaudota 90 literatūros šaltinių.

Padėka

Nuoširdžiai dėkoju moksliniam vadovui dr. Inai Pundienei už atkaklų ir nuoseklų vadovavimą, mokslines konsultacijas, vertingus patarimus, kantrybę ir visokeriopą pagalbą studijuojant doktorantūroje bei rengiant disertaciją.

Ypatingai dėkoju prof. Aleksandrui Korjakins už vadovavimą stažuotės Rygos technikos universitete metu. Reiškiu padėką dr. Marijonui Sinicai už suteiktas vertingas mokslines konsultacijas, idėjų generavimą. Dėkoju prof. dr. Jadvygiai Reginai Kerienei už suteiktas žinias chemijos srityje.

Dėkoju VGTU Statybinių medžiagų katedros ir Termoizoliacijos mokslo instituto kolektyvams už patarimus, pagalbą bei nuolatinį skatinimą tobulėti, artimiesiems ir draugams už paramą, kantrybę bei supratingumą doktorantūros studijų metu.

Ugniai atsparių betonų su deflokuliantais mokslinių tyrimų apžvalga

Šiuolaikinių ugniai atsparių lietinių betonų gamyboje naudojami įvairūs priedai, skirti betono fizikinių-mechaninių savybių gerinimui. Šių betonų sudėtyje naudojami tik specialiai paruošti brangūs užpildai, nano- priedai ir deflokuliantai.

Šiuo metu deflokulantų pasirinkimas yra labai platus ir jų pritaikymas betonų sudėtyje dažnai nėra mokslškai pagrįstas, todėl nukenčia betono kokybė. Tradiciškai naudojami deflokuliantai (natrio tripolifosfatas, natrio polifosfatas, natrio heksametilfosfatai, ličio karbonatas ir kt.) pasižymi trumpalaikiu poveikiu betono teslos reologinėms savybėms. Naudojant deflokuliantus didesniais kiekiais ženkliai sulėtinamas hidratacijos procesas, o gniuždymo stipris po kietinimo yra mažesnis nei bandiniuose su mažesniu deflokulianto kiekiu.

Pastaraisiais metais populiarėja įvairūs deflokuliantai, kuriami polikarboksilatinio esterio (PCE) pagrindu, kurie pagal polimero sandarą ir jo skirtingų ilgių šonines grandis („šukos“ struktūros) skirstomi į PCE1–PCE4 grupes). Pagal pirminius duomenis minėtieji deflokuliantai aktyviai dalyvauja cemento hidratacijos procese. Jie turi įtakos ne tik hidratacijos greičiui, bet ir hidrataci-

jos produktų susidarymui, tačiau nėra visapusiškai ištirti. Preliminarūs tyrimai rodo, kad nauja perspektyvi ugniai atsparių betonų savybių gerinimo tyrimų kryptis yra deflokuliantų mišinio (kompozicinio deflokuliuojančio priedo) taikymas. Kompozicinis deflokuliuojantis priedas yra skirtingų deflokuliantų derinys. Jų sinergetinis poveikis užtikrina ne tik geras betonų reologines savybes, bet ir ženkliai aukštesnes, lyginant su kontroliniais betonais su pavieniais deflokuliantais, stiprumines bei ilgalaikiškumo charakteristikas.

Disertacijoje numatoma ištirti pavienių ir kompozicinio deflokulianto poveikį ugniai atsparaus betono hidratacijos procesams ir struktūros formavimuisi, o taip pat kompozicinių deflokuliuojančių priedų poveikį naujai sukurto betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms, nustatyti dėsningumus, leidžiančius prognozuoti ugniai atsparaus betono stiprumines, terminio patvarumo ir kitas savybes.

Skyriuje aprašyti ugniai atsparių betonų kategorijos, cemento su įvairiais komponentais hidratacija ir priedai (organiniai ir neorganiniai deflokuliantai).

Skyriaus tematika paskelbti trys autoriaus straipsniai (Demidova-Buizininė *et al.* 2014; Demidova-Buizininė *et al.* 2014; Pundienė *et al.* 2014, Antonovič *et al.* 2012).

1.1. Ugniai atsparūs betonai

Ugniai atsparūs betonai su aliuminatinio cemento skirstomi į keturis tipus: įprastinis, kuriame aliuminatinio cemento kiekis siekia 15–25 %, vidutinio cemento kiekio betonai, kur cemento kiekis 8–15 % (VCKLB), mažo cemento kiekio betonai, kur cementas sudaro 4–8 % nuo bendros masės (MCKLB) ir ypač mažo cemento kiekio betonai, kur cemento kiekis sudaro 1–4 % (YMCKLB). VCKLB, MCKLB ir YMCKLB betonuose naudojami specialūs ultradispersiniai priedai ir deflokuliantai.

Yra žinoma, kad įprastinius ugniai atsparius betonus paprasta naudoti, nes jie mažiau jautrūs aplinkos sąlygoms, tačiau pasižymi žemomis fizikinėmis ir mechaninėmis charakteristikomis aukštesėse temperatūrose. Be to, juose naudojami dideli kiekiai brangaus aliuminatinio cemento.

Vidutinio cemento kiekio betonuose naudojami utradispersiniai priedai ir deflokuliantai, leidžiantys taupyti cementą ir didinti betono stiprumines savybes.

Mažo cemento kiekio betonuose taip pat naudojami utradispersiniai priedai ir deflokuliantai, leidžiantys dar labiau taupyti cementą, tačiau šie betonai pasižymi dideliu jautrumu aplinkos sąlygoms ir dozavimui, todėl jų kokybės užtikrinimas yra pakankamai sudėtingas.

Šiame darbe nagrinėjamas pagal charakteristikas ir technologines savybes labiausiai tinkantis gamintojams ugniai atsparus vidutinio cemento kiekio deflo-

kuliuotasis lietinis betonas. Pagal standartą LST EN 1927-1 deflokuliuotasis lietinis betonas skirstomas į keturias kategorijas, pateiktas 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. Ugniai atsparaus betono klasifikavimas pagal CaO kiekį
Table 1.1. Refractory castable classification according to amount of CaO

Kategorija	CaO kiekis, %	
	Mažiausias kiekis	Didžiausias kiekis
Vidutinio cemento kiekio lietiniai betonai (VCKLB)	> 2,5	-
Mažo cemento kiekio lietiniai betonai (MCKLB)	> 1,0	≤ 2,5
Ypač mažo cemento kiekio lietiniai betonai (YMCKLB)	> 0,2	≤ 1,0
Cemento neturintys lietiniai betonai (CNLB)	0	≤ 0,2

Pagal apibrėžimą deflokuliuoti lietiniai cementiniai betonai turi bent vieną deflokuliantą ir itin smulkių dalelių.

Ugniai atsparūs betonai pagal standartą LST EN 1927 taip pat klasifikuojami pagal jų kloyybą, užpildų cheminę sudėtį ir tankį. Ugniai atsparūs betonai taip pat gali būti klasifikuojami pagal atsparumą ugniai, formą ar matmenis ir kietinimo būdą.

Pagal kloyybos būdus betonai skirstomi į lietinius, torkretamuosius ir plūkiamuosius.

Ugniai atsparūs betonai taip pat gali būti klasifikuojami pagal atsparumą ugniai (GOST 28874):

- atsparūs ugniai – pritaikyti eksploatuoti temperatūroje iki 2000 °C;
- labai didelio atsparumo ugniai – eksploatacijos temperatūra viršija 2000 °C.

Vidutinio cemento kiekio betone naudojami įvairūs ugniai atsparūs užpildai – įvairių frakcijų šamotas, mulitas, korundas, boksitas, magnezitas, silicio karbidas ir kiti. Kadangi darbe nagrinėjamas aliumosilikatinis ugniai atsparus betonai, tai toks betonai pagal užpildo cheminę ir mineralinę sudėtį (GOST 28874) skirstomas į pusiau rūgštų, šamotinį, mulitinį, mulitinį-silicio dioksido, mulitokorundinį ir pagaminto iš aliumosilikatinio stiklo.

Aluminatinio cemento tešloje skirtingai nei portlandcemenčio tešloje aluminatinio cemento tešloje hidratacijos proceso metu (priklausomai nuo temperatūros) susidaro skirtingi kristalų hidratatai ir amorfinės fazės. Hidratacijos proceso skirtumai pasireiškia prie skirtingų temperatūrų, nes į tirpalą pereiv-

na skirtingas kiekis jonų. Kai hidratacijos temperatūra nesiekia 20 °C, CaO ir Al₂O₃ tirpumas yra žemesnis ir susidaro hidratas CAH₁₀. Tuo atveju, kai hidratacijos temperatūra svyruoja 20–30 °C intervale, Ca²⁺ vyrauja ir susidaro C₂AH₈ hidratai, o dominuojant Al(OH)₄⁻ jonams (hidratacijos temperatūra viršija 35 °C) susidaro AH₃, o pagrindiniu hidratacijos produktu tampa C₃AH₆.

Šių hidratų virsmas pateikiamas tokia tvarka, iš kurios matyti, kad lengviausiai tirpsta hidratas AH₃ (Parker *et al.* 1982): C₃AH₆ < C₂AH₈ < CAH₁₀ < AH₃.

1.2. Ugniai atsparaus vidutinio cemento kiekio deflokuliuoto lietinio betono komponentai ir jų savybės

1.2.1. Aliuminatinis cementas

Aliuminatinis cementas yra plačiausiai naudojamas cementas ugniai atspariems betonams gaminti (Bier *et al.* 1996). Aliuminatiniai cementai dažniausiai yra gaminami iš boksito ir kalkakmenio žaliavų taikant lydimo (apie 1400 °C) arba degimo (1380–1600 °C temperatūrose) technologiją. Pagrindiniai boksito mineralai yra biomitas, diasporas ir hidragilitas. Be šių mineralų boksite būna ir hematito, perovskito, dolomito, kvarco ir kitų priemaišų (Goberis *et al.* 2007). Svarbiausias aliuminatinio cemento mineralinis priedas, nuo kurio priklauso pagrindinės savybės ir naudojimo temperatūra, yra geležies oksidas, kurio kiekis gali svyruoti nuo 1 iki 20 %. Pagrindiniai aliuminatinio cemento mineralai yra CA, CA₂ ir C₁₂A₇. CA₂ mineralas hidratuojasi lėčiausiai. C₁₂A₇ mineralas, priešingai, hidratuojasi greitai ir kartu pagreitina CA mineralo hidrataciją (George 1994). Todėl, kuo didesnis C₁₂A₇ kiekis cimente, tuo greitesnė šio cemento hidratacija. Hidratacijos procesas prasideda tuo metu, kai atsiranda cemento dalelės kontaktas su vandeniu ir vyksta cemento dalelių disociacija:



Al(OH)₄⁻ jonai suteikia suspensijai pagrindines charakteristikas. Dalis jonų skyla į Al³⁺ ir OH⁻. Kai tirpimas pasiekia tirpumo ribą, susidaro hidratuoto kalcio aluminato nuosėdos. Jonų tirpimas ir nuosėdų susidarymas vyksta tol, kol visos cemento dalelės sureaguoja su vandeniu. Žemesnėje temperatūroje cemento hidratacijos procesas vyksta lėčiau (Oliveira *et al.* 2009).

Lėtas hidratų užuomazgų susidarymo procesas prasideda dar nesureagavus visoms cemento dalelėms su vandeniu. Šis periodas vadinamas „įvadiniu periodu“ ir vyksta tol, kol nesusidaro pirmi kristalohidratai. Vėliau

kristalohidratų susidarymas vyksta žymiai greičiau, kadangi aplink kristalohidratų susidaro tvirtos jungtys.

Aliuminatinio cemento hidratacijos eiga (1.2 lentelė) priklauso nuo temperatūros, kurioje vyksta hidratacija (Myers 2012; Goberis *et al.* 2007).

1.2 lentelė. Temperatūros poveikis aluminatinio cemento hidratacijai ir susidarantiems hidratacijos produktams

Table 1.2. Influence of temperature on the hydration of aluminate cement

Temperatūra	Hidratacijos procesas	Reakcijos kryptis	Reakcijos produktas
< 20 °C	CA, CA ₂ , C ₁₂ A ₇ + H ₂ O	→	CAH ₁₀ + AH _x (gelis)
20–35 °C	CA, CA ₂ , C ₁₂ A ₇ + H ₂ O	→	C ₂ AH ₈ + AH _{x/3} (kristal./gelis)
> 35 °C	CA, CA ₂ , C ₁₂ A ₇ + H ₂ O	→	C ₃ AH ₆ + AH ₃ (kristal.)

1.2.2. Ultradispersiniai priedai

Šiuo metu ugniai atsparių betonų gamyboje, kaip aktyvūs mineraliniai dispersiniai priedai, pakeičiantys dalį cemento mišinyje, dažniausiai yra naudojamos SiO₂ mikrodulkės (Plank *et al.* 2009) ir reaktyvus Al₂O₃, arba jų mišinys. SiO₂ mikrodulkės yra metalurgijos pramonės atlieka, todėl jų platų paplitimą ugniai atsparių betonų gamyboje lemia santykinai nedidelė kaina ir gebėjimas kartu su deflokuliantais ženkliai sumažinti cemento ir vandens santykį betono mišinyje (Bentsen *et al.* 1990; Sakai *et al.* 2003).

1.2.3. SiO₂ mikrodulkės ir jų savybės

SiO₂ mikrodulkės ugniai atspariuose betonuose pradėtos naudoti nuo 1976–1978 metų Skandinavijos šalyse. SiO₂ mikrodulkės yra milteliai su 95–98 % SiO₂, kuris yra amorfiniame būvyje. SiO₂ mikrodulkės pasižymi dideliu savituoju paviršiumi – 18–28 m²/g, piltinis tankis svyruoja nuo 150 iki 650 kg/m³, vidutinis dalelių skersmuo – 0,15 μm. SiO₂ mikrodulkės gali būti sutankintos ir nesutankintos.

Nesutankintos mikrodulkės turi mažesnę piltinį tankį 200–450 kg/m³ ir dažnai būna grumstuotos. Sutankintų SiO₂ mikrodulkių piltinis tankis 500–600 kg/m³ ir jos atrodo kaip laisvai tekančios dulkės. Mikrodulkės sutankinamos oru, susidarius dulkių sferiniams aglomeratams. Sutankintąsias dulkes patogiau naudoti, bet, gaminant ugniai atsparius betonus, mišinį reikia

intensyviai maišyti, kad mikrodulkės būtų disperguotos ir tolygiai pasiskirstytų kompozicijoje. Sausųjų ugniai atsparaus betono mišinių su sutankintosiomis mikrodulkėmis saugojimo trukmė, esant drėgnam orui ir aukštai temperatūrai, mažesnė nei kitų mišinių.

Kaitinant 850–900 °C temperatūroje amorfinė medžiaga kristalizuojasi, o po terminio apdorojimo (degimo) 1100 °C temperatūroje gautos ryškios kristobalito smailės ir prasideda tridimito kristalizacija. Apdorojant 1300 °C temperatūroje rentgenogramoje dominuoja tridimitas, o kristobalito smailių intensyvumas sumažėjo (Goberis *et al.* 2007).

SiO₂ mikrodulkės vandens terpėje turi neigiamą krūvį (minus 20–30 mV), o pH rūgštinis (pH 2–3). Kadangi cemento ir aliuminio oksido dalelės turi teigiamą krūvį, šias daleles sumaišius, jos linkę koaguluoti – cemento labai daug teigiamo krūvio turinčio Ca²⁺.

Koaguliacijos produktai turi labai standų ryšį, todėl šiai tešlai sukloti reikia arba ilgai ją vibruoti, arba prisotinti vandeniu (Myhre *et al.* 2011).

SiO₂ mikrodulkių poveikis ugniai atspariems betonams

Svarbu paminėti, kad SiO₂ mikrodulkės naudojamos ugniai atspariuose betonuose, nes (Parr *et al.* 2005; Goberis *et al.* 2007):

- dėl pucolaninės reakcijos tarp SiO₂ mikrodulkių ir aluminatinio cemento mineralų susidaro hidroaliumosilikatai ir stratlingitas;
- teigiamai veikia reologines betono tešlos savybes ir turi įtakos sukietėjusio ir išdegto betono struktūrai;
- SiO₂ mikrodulkių dalelės užpildo tarpus tarp stambesnių cemento ir užpildo dalelių, o tai leidžia pagerinti betono komponavimo sistemą;
- padidėja betono stipris, sumažėja cemento kiekis mišinyje, pagerinamos betono stiprumo charakteristikos aukštose temperatūrose;
- termiškai apdorojant betoną aukštose temperatūrose SiO₂ mikrodulkės dalyvauja naujų darų susidaryme.

SiO₂ mikrodulkių kokybės poveikis ugniai atspariems betonams

Ugniai atsparių betonų vienas iš svarbiausių komponentų yra SiO₂ mikrodulkės, todėl reikia paminėti, kad jų kokybė (priemaišos, SiO₂ mikrodulkių fizikinės savybės ir analog.) gali reikšmingai paveikti ugniai atsparaus betono kokybę. Tokių SiO₂ mikrodulkių priemaišų ir savybių poveikis apibendrintas 1.3 lentelėje.

1.3 lentelė. SiO_2 mikrodulkių priemaišų ir savybių poveikis aliuminatinio cemento hidratacijai ir VCKLB savybėms (Goberis *et al.* 2007)

Table 1.3. SiO_2 fume effects of impurities and properties of alumina cement on hydration and MCC (medium cement castable) properties (Goberis *et al.* 2007)

Elementas/savybė	Poveikis aliuminatinio cemento hidratacijai	Įtaka VCKLB savybėms
Na_2O , K_2O , MgO , SO_3	Skatina gelio susidarymą ir flokuliaciją	Mažina betono teslos sklidumą arba staigus sklidumo praradimas
SO_3	Stabdo hidratacijos procesą	Prailgina betono kietėjimo laiką
pH	Pagreitina hidratacijos procesą	Mažina betono teslos sklidumą arba staigus sklidumo praradimas
BET	Pagreitina hidratacijos procesą	Mažina betono teslos sklidumą arba staigus sklidumo praradimas
LOI/drėgmė	Stabdo tirpimo procesus Skatina ankstyvų kristalohidratų susidarymą	Prailgina betono kietėjimo laiką Mažina sklidumą
Anglis	Stabdo kristalohidratų susidarymą	Mažina mechaninį stiprį

Aliuminatinio cemento ir SiO_2 mikrodulkių sąveika

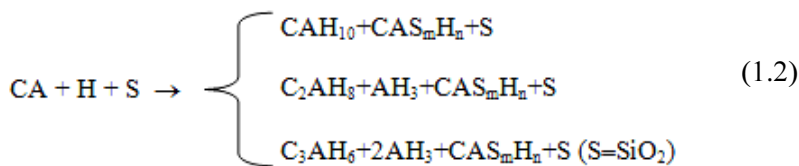
Aliuminatinio cemento ir SiO_2 mikrodulkių sąveika bei naujų mineralų, įskaitant ir stratlingito, susidarymas yra sudėtingas procesas, todėl tyrimams skiriama daug dėmesio (Fu, Y *et al.* 1995; Ding, J. *et al.* 1995). Mokslininkai mano, kad stratlingito susidarymas stabdo stiprio kritimą betono bandiniuose juos kietinant ir džiovinant, kai vyksta heksagoninių kristalų hidratų konversija į kubinę formą turinčius hidratacijos produktus C_3AH_6 . Stratlingitas turi įtakos mažesnei CA kristalizacijai degimo metu ir skatina mineralų C_2AS ir CAS_2 susidarymą žemesnėse temperatūrose (Peng *et al.* 2007; Hundere *et al.* 1997; Monsen *et al.* 1994; Myhre *et al.* 1997; Midgley *et al.* 1978). Kai kurie mokslininkai mano, kad degimo metu mineralas stratlingitas formuoja mineralą gelenitą CAS_2 (Oliveira *et al.* 2003; Myers *et al.* 2012; Fu *et al.* 1995; Hundere *et al.* 1997; Myhre *et al.* 2011; Palou *et al.* 2005). Aliuminatinio cemento ir SiO_2 mikrodulkių hidratacijos tyrimai (Bentsen *et al.* 1990) parodė, kad kam-

bario temperatūroje 20 °C po 3 parų kietinimo susidaro tik (C-A-H_n) tipo kristalų hidratai. CASH_n struktūros kristalų hidratai atsiranda po 2–3 parų kietinimo 40 °C temperatūroje (Fu *et al.* 1995; Peng *et al.* 2007). Galima teigti, kad stratlingitas susidaro tik tam tikromis sąlygomis – arba ilgai išlaikant bandinį drėgnomis sąlygomis (Fu *et al.* 1995; Myhre *et al.* 2011; Ding *et al.* 1995; Ding *et al.* 1996; Monosi *et al.* 1996), arba išlaikant iki 65 °C padidintoje temperatūroje (Peng *et al.* 2007; Ding *et al.* 1996).

Duomenys apie pH poveikį stratlingito formavimuisi prieštaringi. Dalis mokslininkų mano (Monosi *et al.* 1996; Edmonds *et al.* 1989), kad šarminėje aplinkoje (aukštos pH reikšmės) aliuminatinio cemento mineralai reaguodami su SiO₂ mikrodulkėmis sudaro silikatus. Šią reakciją pagreitina šarminių metalų jonai, kurie gali veikti kaip katalizatorius, aktyvuojantis SiO₂ mikrodulkių paviršių. Vėliau silikatų anijonai, reaguodami su hidratuotais kalcio aluminatais, sudaro stratlingitą. Tačiau kitų tyrimų duomenys priešingi (García Calvo *et al.* 2013; Midgley *et al.* 1978) – mokslininkai padarė išvadą, kad hidratuojant aliuminatiniam cementui ir SiO₂ mikrodulkėms, stratlingitas susidaro esant žemesnėms pH reikšmėms. Analizuojant aliuminatinio cemento ir SiO₂ mikrodulkių sąveiką, iškyla ir hidratacijos produktų aptikimo problemos, nes CASH_n struktūros yra artimos amorfinei fazei ir sunkiai aptinkamos. Prieštaringos tyrimų išvados rodo, kad stratlingito susidarymo sąlygų tyrimas yra vis dar aktualus. Todėl ypač svarbu detaliai apžvelgti aliuminatinio cemento ir SiO₂ mikrodulkių hidratacijos eigą ir susidarancius hidratacijos produktus.

Aliuminatinio cemento ir SiO₂ mikrodulkių hidratacijos produktai

SiO₂ mikrodulkės keičia aliuminatinio cemento hidratacijos procesą. (Wohrmeyer *et al.* 1999; Monse *et al.* 1985; Gessner *et al.* 1990; Moehmel *et al.* 2001). Hidratacija šioje kompozicijoje, esant 20–25 °C temperatūrai, vyksta pagal tokią schemą (Wohrmeyer *et al.* 1999):



Hidratacijos proceso, esant atinkamai temperatūrai, pateiktas žemiau 1.4 lentelėje.

1.4 lentelė. Temperatūros poveikis aliuminatinio cemento su SiO_2 mikrodulkėmis hidratacijai ir susidarantiems hidratacijos produktams (Bentsen et al. 1990):

Table 1.4. Effect of temperature on hydration and hydration products resulting of alumina cement with SiO_2 fume (Bentsen et al. 1990):

Temperatūra	Hidratacijos procesas	Reakcijos kryptis	Reakcijos produktas
$<20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\text{CA} + 10\text{H} + \text{S}$	\rightarrow	$\text{CAH}_{10} + \text{S}$
$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\text{CA} + 10\text{H} + \text{S}$ $\text{CA}_2 + 8\text{H} + \text{S}$	\rightarrow \rightarrow	$\text{CAH}_{10} + \text{S}$ $\text{C}_2\text{AH}_8 + \text{S}$
$40\text{-}65\text{ }^{\circ}\text{C}$	$2\text{CA} + 11\text{H} + \text{S}$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{ASH}_8 + \text{AH}_3 + \text{S}$
$70\text{-}100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$3\text{CA} + 9\text{H} + \text{S}$	\rightarrow	$\text{C}_3\text{AH}_6 + \text{AH}_3 + \text{S}$

Hidratacijos eiga kietinant $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje

Išsamiam aliuminatinio cemento „Secar-51“ ir SiO_2 mikrodulkių tyrimams (santykis mišinyje 1:1) buvo parinktas V/C 0,5. Kaip jau buvo pastebėta ankstesniuose tyrimuose (Bentsen et al. 1990), pagrindinis SiO_2 mikrodulkių ir aliuminatinio cemento hidratacijos produktas yra CAH_{10} , nors jo formavimasis vyksta kur kas lėčiau. Šis hidratas galutinai susiformuoja po 3 parų. Hidratacijos metu taip pat susidaro hidratai $\beta\text{-C}_2\text{AH}_8$, AH_3 ir $\text{C}_4\text{ACH}_{11}$. Susidarant CAH_{10} vyksta CA mažėjimas, kuris stebimas iki 2 parų. CA_2 virsmas į CAH_{10} negalimas vien dėl to, kad skiriasi jų jungtys. Todėl CA_2 virsta į hidratus $\beta\text{-C}_2\text{AH}_8$, AH_3 ir $\text{C}_4\text{ACH}_{11}$.

Hidratacijos eiga kietinant $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje

Aliuminatinio cemento su SiO_2 mikrodulkėmis hidratacijos procesas $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje vyksta šiek tiek greičiau, lyginant su reakcijos greičiu aliuminatinio cemento pastoje be SiO_2 mikrodulkių. Bet reakcijos produktų sudėtis artima $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje kietintoms pastoms.

Per pirmą hidratacijos parą susidaro $\beta\text{-C}_2\text{AH}_8$, AH_3 ir nedideli kiekiai C_3AH_6 . Antrą parą $\beta\text{-C}_2\text{AH}_8$ reaguoja su SiO_2 mikrodulkėmis ir susiformuoja C_2ASH_8 . Šis junginys stabilizuojasi per dvi paras, kol galutinai išnyksta C_2AH_8 . Be C_2ASH_8 aptinkami C_3AH_6 ir AH_3 .

Gryno aliuminatinio cemento pastoje $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje hidratacijos procese tarp reakcijos produktų vyrauja $\beta\text{-C}_2\text{AH}_8$, kuris yra stabilesnis nei $\alpha\text{-C}_2\text{AH}_8$ hidratas. (Turriziani 1984) $\alpha\text{-C}_2\text{AH}_8$ yra tarpinis hidratacijos produktas. Iš hidratų taip pat aptinkami AH_3 , C_3AH_6 ir $\text{C}_4\text{ACH}_{11}$.

Hidratacijos eiga kietinant 60 °C temperatūroje

Aliuminatinio cemento su SiO_2 mikrodulkėmis pastoje kietinimo procesas vyksta panašiai kaip ir 40 °C temperatūroje, tačiau konversijos procesai vyksta greičiau. Taip pat susidaro analogiški hidratai – C_3AH_6 , AH_3 ir C_2ASH_8 . Bet jų stabilizavimas įvyksta po 1–2 dienų. α - ir β - C_2AH_8 hidratų pikai užfiksuoti po 2–4 valandų nuo kietinimo pradžios.

Gryno aluminatinio cemento tešloje α - ir β - C_2AH_8 susidarymo pikas pastebimas po 2–4 valandų nuo kietinimo pradžios. β - C_2AH_8 virsta į C_3AH_6 . Po 2 parų AH_3 ir C_3AH_6 tampa dominuojančiais hidratais; formuojasi didelis kiekis $\text{C}_4\text{ACH}_{11}$.

Apibendrinant literatūros duomenis, galima teigti, kad SiO_2 mikrodulkės aluminatinio cemento tešloje paspartina kristalų hidratų konversiją kietinimo metu. Po 4 parų kietinimo 20 °C temperatūroje dominuoja CAH_{10} ; kietinant 40 °C temperatūroje dominuoja β - C_2AH_8 (α - ir β - C_2AH_8 susidarymo pikas pasiekiamas po 1 paros 40 °C ir po 2–4 valandų 60 °C temperatūroje); kietinant 60 °C temperatūroje dominuoja C_3AH_6 ir AH_3 . Kietinant 40 °C ir 60 °C temperatūroje šalia minėtų kristalų hidratų susidaro C_2ASH_8 .

Apibūdinant susidarančius kristalų hidratus, galima konstatuoti, kad stabiliam CAH_{10} hidratui susiformuoti palankiausia temperatūra yra 0–20 °C. C_2ASH_8 , priešingai nei α - ir β - C_2AH_8 , stabilizuoja po ilgo kietėjimo laiko, todėl turi teigiamą efektą cementinio akmenis mechaniniam stipriui. Po temperatūrinio apdorojimo 220 °C šis hidratas suyra, nes vanduo pasišalina. Tarpinių α - ir β - C_2AH_8 hidratų formavimasis yra susijęs, todėl jie nagrinėjami kartu. Temperatūrų intervale 40–65 °C iš pradžių susiformuoja α - C_2AH_8 , vėliau pereinantį į β - C_2AH_8 . Abu hidratai dominuoja pirmąją parą, o po savaitės neaptinkami. Tuo atveju, jei cemento akmenyje yra nedidelis SiO_2 mikrodulkių kiekis, β - C_2AH_8 virsta į C_3AH_6 . Jei SiO_2 mikrodulkių kiekis yra pakankamas, tai β - C_2AH_8 virsta į C_2ASH_8 ir jo pėdsakai pastebimi jau po pirmos paros. C_3AH_6 yra dominuojantis hidratas, kai temperatūra siekia 40–65 °C. AH_3 – tarpinis hidratacijos produktas. Šio hidrato intensyvumas yra didelis, kai susidaro CAH_{10} ir C_3AH_6 hidratai, bet nedidelis, jei vyrauja C_2AH_8 hidratas.

1.2.4. Užpildai

Vidutinio cemento kiekio betone buvo naudojami įvairūs ugniai atsparūs užpildai – įvairių frakcijų šamotas, mulitas, korundas, boksitas, magnezitas, silicio karbidas ir kiti. Šiame darbe buvo naudojamas šamoto užpildas.

Ugniai atsparus šamotas gaminamas degant 1320–1340 °C temperatūroje susmulkintą ugniai atsparų kaolininį molį, kurio atsparumas ugniai ne mažesnis kaip 1580 °C ir kuriame Al_2O_3 yra daugiau kaip 30 %. Pagrindinis molio mineralas, didele dalimi užtikrinantis šamotinių gaminių atsparumą ugniai bei ek-

sploatacines savybes, yra kaolinitas. Degamas 500–600 °C temperatūroje jis netenka kristalizacinio vandens ir sudaro tarpinę fazę – metakaolinitą, kurio struktūra panaši į kaolinitą, todėl hidroterminėmis sąlygomis metakaolinitas vėl gali prijungti vandenį. Tokios medžiagos plastiškumas padidėja dvigubai. (Šiaučiuonas *et al.* 1998).

Ugniai atspariam moliui degti naudojamos šachtinės arba sukamosios krosnys, o vėliau išdegtas šamotas trupinamas, sijojamas ir malamas. Ugniai atsparaus šamoto gaminiai gaminami degant susmulkinto šamoto (50–80 %) ir ugniai atsparaus molio miltelių (20–50 %) mišinį. Šamoto gaminių struktūra priklauso nuo molio miltelių kiekio mišinyje, nes, degant pusgaminiui susidariusios molio plėvės susitraukia ir struktūroje atsiranda mikroįtrūkiai. Dėl to šamoto gaminių atviras poringumas dažniausiai yra labai didelis (apie 20 %) (Goberis *et al.* 2007).

Taip pat šamoto užpildui gali būti panaudotas ir šamotinių gaminių laužas, kurio struktūra yra pakankamai stabili (Goberis *et al.* 2007).

Pagal Al_2O_3 kiekį ir atsparumą ugniai šamotiniai ugniaatsparai skirstomi į klases. Pagal Al_2O_3 kiekį šamotiniai gaminiai skirstomi į keturias klases: A40 – kur Al_2O_3 sudaro virš 40 %, A35 – Al_2O_3 sudaro 35 – 40 %, A30 – Al_2O_3 sudaro 30 – 35 % ir A 25 – Al_2O_3 sudaro iki 30 %.

Tipinė cheminė šamoto sudėtis: Al_2O_3 – 25–45 %, SiO_2 – 50–70 %, MgO – 0–1 %, Fe_2O_3 – 0,5–3 %, CaO – 0–1 %, TiO_2 – 1–2 %, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 0–0,3 % (Goberis *et al.* 2007).

1.2.5. Deflokuliantai

Deflokuliantų panaudojimas

Deflokuliantas – cheminis reagentas, kuris vandenyje dažniausiai turi neigiamą krūvį, turi anijoninių ryšių ir yra naudojamas klampumo mažinimui bei flokuliacijos stabdymui (Tozzi 2012). Deflokuliantai, kurie vadinami ir plastikliais, ir dispergatoriais, o apibendrintai reologijos modifikatoriais, naudojami ugniai atspariuose betonuose jų reologinių charakteristikų pagerinimui. Šie priedai turi įtakos ir gerina betono sklidumo, klojumo ir gyvybingumo charakteristikas, leidžia žymiai sumažinti vandens poreikį betono sudėtyje. Kai kurie deflokuliantai turi taip pat didelę įtaką cemento hidratacijai, betono tankiui ir poringumui, bei stiprumo charakteristikoms.

Deflokuliantų veikimas pasireiškia arba rišimosi metu, arba kietinant. Pastaraisiais metais populiarėja kompozicinių deflokuliantų panaudojimas ugniai atsparių betonų gamyboje. Pastebėta, kad naudojant ne pavienius deflokuliantus, o jų kompoziciją, galima ne tik tiksliau reguliuoti mišinių reologinės savybės, bet ir rišimosi laiką, ir hidratacijos procesą. Tokiu būdu išgaunamos ypač geros

ugniai atsparių betonų stipruminės, ilgaamžiškumo ir kitos savybės (Sakai *et al.* 2003; Mydral 2007).

Ugniai atsparių betonų gamybai naudojami įvairūs neorganiniai deflokuliantai (įvairūs natrio polifosfatai, ličio karbonatas, chloridų druskos, kalcio nitratai, boro rūgštis) ir organiniai (lignosulfonatai, melamino – formaldehido dervos, naftaleno sulfonatai, polikarboksilato esteriai, poliakrilatai) (Hommer *et al.* 2006).

Deflokuliantų panaudojimas ugniai atspaus betono tešloje:

- leidžia sumažinti vandens kiekį, tuo pačiu metu nepabloginant betono tešlos sklidumo;
- leidžia pagerinti betono tešlos klijumą ir gyvybingumą;
- turi įtakos hidratacijos procesui, fizikinėms ir mechaninėms savybėms.

Galima išskirti keturis pagrindinius deflokuliantų veikimo mechanizmus, (Roar 2007), kurie pateikiami žemiau 1.5 lentelėje:

1.5 lentelė. Deflokuliantų veikimo principai

Table 1.5. The principle of action of deflocculants

Principas	Veikimo mechanizmas
Absorbcija	Dideli deflokulianto anijonai ir/arba molekulės absorbuojamos ant cemento dalelių paviršiaus. Susidaręs sluoksnis trukdo vandens molekulėms patekti prie cemento dalelių
Nuosėdų susidarymas	Deflokuliantas reaguoja su cemento mineralais, suformuodamas nuosėdų plėvelę ant cemento dalelių.
Kompleksodara	Deflokuliantas sudaro kompleksus su perėjusiais į tirpalą cemento mineralų jonais (Ca^{2+}) ir taip pat padidina ankstyvajame hidratacijos periode susidariusio aplinkui cemento dalelę apvalkalo tvirtumą
Nukleacija	Deflokuliantas „užnuodija“ (stabdo) hidratų užuomazgų susidarymo zonas ir slopina jungčių susidarymą tarp hidratacijos produktų

Aliuminatinio cemento dalelės yra teigiamo krūvio, o SiO_2 mikrodulkių dalelės yra neigiamo, todėl cemento ir SiO_2 mikrodulkių mišinyje be deflokuliantų dalelės prisitraukia vienos prie kitų, o rišamajai sistemai prireikia daug vandens, kad dalelės galėtų laisvai judėti viena kitos atžvilgiu (Plank *et al.* 2009; Uchikawa *et al.* 1997).

Deflokuliantų veikimas grindžiamas vandens, cemento ir dispersinių dalelių sistemos tarpusavio traukos bei atstūmimo jėgų tarp dalelių pakeitimu. Šis mechanizmas iki galo nėra išaiškintas. Skirtingai nuo naudojamo deflokulianto, minimi elektrostatiniai, steriniai (erdviniai), entropiniai ir kapiliariniai efektai arba jų deriniai (Sakai *et al.* 2003).

Parenkant pavienius deflokuliantus ar jų kompozitus, svarbu tinkamai parinkti jų santykį, bendrą deflokulianto kiekį.

Neorganiniai deflokuliantai

Tradiciškai naudojamų neorganinių deflokuliantų (natrio polifosfatų, ličio karbonato) poveikis betono mišinių reologinėms savybėms ir hidratacijos eigai yra nemažai ištirtas.

Žinoma, kad natrio polifosfatai betono mišinyje su SiO_2 mikrodulkėmis, turinčiomis sudėtyje įvairių priemaišų, nuvalo jų paviršių nuo teršalų (anglies, suodžių). Naudojant fosfatus, vibravimo metu pastebimas juodos plėvelės betono paviršiuje susidarymas (Myhre *et al.* 2011). Paprastai tai būna anglies turintys teršalai, atsiskyrę nuo SiO_2 mikrodulkių paviršiaus.

Dauguma fosfatų lėtina cemento rišimąsi. Fosfatų jonai absorbuojasi ant cemento mineralų arba pirminių hidratacijos produktų paviršiaus, kaip manoma, dėl kalcio fosfatų junginių susidarymo (Roar 2007). Fosfatų veikimas pagrįstas nuosėdų susidarymo mechanizmu (poveikis aprašytas 5 lentelėje. Netirpios ir tankios plėvelės ant cemento dalelių ženkliai sulėtina hidrataciją. Fosfatai yra dažniausiai naudojami komerciniai deflokuliantai. Labiausiai paplitę fosfatai: natrio orto-fosfatas (Na_3PO_4), natrio piro-fosfatas ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) ir natrio tripolifosfatas $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

Natrio heksametafosfatas (Calgon, SioxX) stabdo koaguliacijos procesą cemento tešloje su SiO_2 mikrodulkėmis. Kadangi hidratuotame cemente esantys Ca^{2+} jonai turi teigiamą krūvį, kuris pritraukia SiO_2 mikrodulkių anijonus (SiO^-), vyksta stambių ir stiprių jungčių turinčių koaguliacijos produktų susidarymas. Tokia cemento tešla sunkiai formuojasi, džiūsta ir reikalauja daugiau vandens. Fosfatų panaudojimas pasireiškia tuo, kad SiO_2 mikrodulkės negali sąveikauti su Ca^{2+} jonais, kadangi ant Ca^{2+} absorbuojasi deflokuliantas, susidaro tankios plėvelės ant cemento dalelių ir dalelių paviršiuje keičiasi krūvis į neigiamą, dėl kurio jos atstumia viena kitą. Taip cemento pasta žymiai lengviau klojama ir reikalauja mažiau vandens (Myhre *et al.* 2011). Teigiamas (Bentsen *et al.* 1990), kad, kai reakcijoje be aluminatinio cemento ir SiO_2 mikrodulkių dalyvauja ir deflokuliantas (natrio heksametilfosfatas), hidratacijos greitis lėtėja. Rentgeno tyrimai rodo, kad sudėtyje su deflokulianto priedu hidratų intensyvumas mažesnis ir susidaro daugiau amorfinės fazės, nei analogiškoje sudėtyje be deflokulianto. AH_3 intensyvumas yra per pusę mažesnis nei cemento akmenyje su SiO_2 mikrodulkėmis be deflokulianto. Tai rodo, kad deflokuliantas lėtina

mineralų CA ir CA₂ hidrataciją. Autoriai (Turriziani 1984) taip pat pastebi, kad deflokuliantas lėtina cemento hidratacijos procesą, tačiau deflokulianto priedas nekeičia hidratacijos produktų sudėties.

Natrio heksametofosfatas turi skirtingą poveikį skirtingose temperatūrose. Kai aplinkos temperatūra viršija 20 °C, jis gali veikti kaip hidratacijos procesų katalizatorius, tai yra skatinti greitesnį rišimąsi. Žemesnėje nei 20 °C temperatūroje jis pasireiškia kaip plastifikatorius (Ramachandran 1996).

Tyrimų rezultatai rodo, kad ugniai atsparus betonas su aluminatiniu cementu, kurio sudėtyje natrio heksametofosfatas naudojamas kaip deflokuliantas, pasižymi geresnėmis stiprio savybėmis po džiovinimo, lyginant su analogiškos sudėties ugniai atspariu betonu, kuriame kaip deflokuliantas panaudotas polikarboksilatas. Derinant abu deflokuliantus (natrio heksametofosfatą ir polikarboksilatą, kai jų santykis yra 1:2) ugniai atsparaus betono sudėtyje, galima pagerinti ugniai atsparaus betono stiprumines savybes kaip po džiovinimo, taip ir po degimo 1000 °C ir 1400 °C temperatūroje, tačiau stebimas bandinių susitraukimo padidėjimas lyginant su bandiniais kur panaudotas polikarboksilatas (Otroj *et al.* 2010).

Natrio tripolifosfatas (Na₅P₃O₁₀) – bevandenis natrio tripolifosfatas yra tradiciškai naudojamas ugniai atspariuose betonuose. Šis deflokuliantas yra nebrangus, jį patogiu naudoti. Todėl jo poveikis skirtingo tipo ugniai atsparių betonų savybėms nuolatos tiriamas (Goberis *et al.* 2003; Goberis *et al.* 2005; Antonovich *et al.* 2006; Parr *et al.* 2005; Wöhrmeyer *et al.* 2007). Tyrimais nustatyta, kad aluminatinio cemento „Gorkal-40“, SiO₂ mikrodulkių ir natrio tripolifosfato mišinys (komponentų santykis 2:1:(0,01-0,03)), esant vandens ir kietųjų komponentų santykiui 1:2, natrio tripolifosfato priedas ženkliai padidina mišinio elektros laidumą, todėl greičiau vyksta mišinio hidratacijos procesai (Goberis *et al.* 2002; Goberis *et al.* 2003). Yra žinoma, kad, lyginant su organinės kilmės deflokuliantais (pvz., natrio poliakrilatu (Darvan 811D) ir polikarboksilatiniu esteriu (Castament FS-20)) (Pundienė *et al.* 2005; Pundienė *et al.* 2007; Antonovich *et al.* 2006), natrio tripolifosfatas pagreitina betono teslos rišimosi laiką, o didinant jo kiekį betono teslos rišimosi procesas dar labiau greitėja (Goberis *et al.* 2005; Goberis *et al.* 2007; Pundienė *et al.* 2005; S. Goberis *et al.* 2004). Minėtieji organinės kilmės deflokuliantai prailgina ugniai atsparaus betono teslos rišimosi laiką. Nustatyta, kad, keičiant natrio tripolifosfato kiekį, galima reguliuoti ugniai atsparaus betono teslos rišimosi trukmę ir struktūros susidarymo tempus.

Ličio karbonatas (Li₂CO₃) – šis priedas sulėtina cemento hidratacijos procesą, absorbuodamas ant cemento daleles, todėl padidėja dalelių zeta potencialas. Padidėjus zeta potencialui, teigiamą krūvį turinčios dalelės pradeda atsistumti vienos nuo kitų, todėl didėja dispersiškumas, mažėja trinties jėgos. Taip pat nu-

statyta, kad šis priedas turi mažą įtaką hidratacijos produktų susidarymo eigai (Evangelista *et al.* 2000).

Chlorido druskos su portlandcementu naudojamos kaip hidratacijos proceso greitikliai. Naudojant chloridų druskas kaip deflokuliantą kartu su aluminatiniu cementu, kurio sudėtyje yra didelis geležies oksidų kiekis, chlorido druskos veikia skirtingai, priklausomai nuo aplinkos temperatūros. Kai aplinkos temperatūra siekia 12 °C, chloridų druskos veikia kaip hidratacijos lėtikliai, o jų koncentracijos didinimas mišinyje dar labiau lėtina hidratacijos tempą. Kai aplinkos temperatūra siekia 20 °C, vyksta priešingi procesai. Padidinus temperatūrą iki 28–36 °C, pasireiškia pirminė tendencija (analogiška rezultatams, kai aplinkos temperatūra siekia 12 °C) ir, didinant druskos koncentraciją mišinyje, matomas hidratacijos proceso lėtėjimas. Be to, tyrimais buvo nustatyta, kad, kai aplinkos temperatūra 20 °C, chloridų druskų hidratacijos proceso greitis priklauso nuo metalo, esančio druskos sudėtyje, atomo numerio – kuo mažesnis metalo atomo numeris, tuo intensyviau vyksta hidratacijos procesas (Ukrainczyk *et al.* 2012).

Kalcio nitratas – daugiavandenis priedas, naudojamas kaip cemento hidratacijos proceso greitiklis, pasižymintis ilgalaikiu betono stipruminių savybių gerinimu. Šis priedas dar naudojamas ir kaip betono antifrizinis priedas (Korhonen 2002), ir kaip armatūros korozinių procesų inhibitorius (Justnes *et al.* 2007).

Organiniai deflokuliantai

Ugniai atspariems betonams gaminti naudojami įvairūs organinės kilmės deflokuliantai: proteinai, lignosulfonatai, melamino-formaldehido dervos, naftaleno sulfonatai, metaakrilato esteriai, poliakrilatai (Hommer *et al.* 2006). Šie tradiciškai naudojami deflokuliantai pasižymi trumpalaikiu poveikiu betono teslos reologinėms savybėms, o jų kiekio didinimas neigiamai atsiliepia cemento hidratacijos eigai ir sukietėjusio betono fizinėms bei mechaninėms savybėms. Pastaraisiais metais atsirado polikarboksilato esterio (PCE) pagrindu sukurti taip vadinamieji „naujos kartos“ deflokuliantai, kurie skirstomi pagal polimero sandarą ir jo šoninių grandinių skirtingus ilgius („šukos“ struktūra) į PCE1–PCE4 (Hommer 2007; Seyerl 2007). Polikarboksilato esteriai aktyviai dalyvauja hidratacijos procese, yra aktyvūs hidratacijos proceso modifikatoriai, įtakojantys ne tik hidratacijos trukmę, bet ir hidratacijos produktų susidarymą, tai yra turintys įtakos stipruminėms, ilgaamžiškumo, terminio patvarumo savybėms (Pundienė *et al.* 2005; Goberis *et al.* 2005; Antonovich *et al.* 2006). Yra atlikti šių deflokuliantų poveikio betono teslų reologinėms savybėms tyrimai (Hommer 2007; Seyerl 2007; Antonovich *et al.* 2006), tačiau išsamių tyrimų rezultatų apie konkrečių deflokuliantų poveikį betono savybėms po terminio apdorojimo nėra daug.

Poliakrilatai – plačiai naudojami ugniai atsparių betonų gamyboje. Poliakrilatai (DARVAN D811) turi neigiamą elektros krūvį (Garsel *et al.* 2000). Jų

veikimo principas – elektrostatinis dispergavimas (stiprus cemento dalelių ξ potencialo perstūmimas į neigiamą sritį). Deflokuliantas pasižymi absorbuojamumu aplink cemento daleles – metaakrilato molekulės susiformuoja linijinėse molekulėse ($\sim 8\text{--}9$ nm); tarp dalelių išnyksta flokuliacijos efektas, todėl vienodą krūvį turinčios dalelės atstumia viena kitą (Otroj *et al.* 2010).

Tačiau, kai betone susidaro pradinių cemento hidratų, tokio tipo deflokuliantų deflokuliuojantis efektas nyksta. Be to, poliakrilatas slopina naujų aglomeratų formavimąsi. Tai atsiliepia dalelių tankesnės struktūros susidarymui ir turi įtakos ugniai atsparių betonų mechaniniam stipriui.

Citrinos rūgštis. Citrinos rūgštyje yra R-COO^- ir R-O^- grupės, kurios aktyviai traukiasi prie Ca^{2+} jonų. Dėl šios sąveikos lėtėja hidratacijos procesas. Hidratacijos procesas vyksta pagal nuosėdų susidarymo mechanizmą. Proceso lėtinimą galima paaiškinti taip: šarminiame cemento tirpale (pH 9–11) vyksta reakcija tarp perėjusių į tirpalą citrinos rūgšties anijonų ir Ca^{2+} jonų. Reakcijos metu susidaro netirpios druskos, trukdančios Ca^{2+} ir Al(OH)_4^- sąveikai. Todėl hidratų susidarymas lėtėja ir susidaro lengvai tirpstantis AH_3 . Be to, susidariusi netirpi druska, nusėdusi aplink cemento daleles, trukdo tolimesniam cemento dalelių tirpimui ir sulėtina tirpimo procesą (Bunt *et al.* 1997). Ugniai atspariuose betonuose naudojamas ir diamonio citratas. Tačiau, lyginant su citrinos rūgštimi, diamonio citratas mažiau lėtina cemento hidratacijos procesą.

Natrio citratas ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) pasižymi įtaka YMCKLB (ypač mažo cemento kiekio betonas) mišinių dalelių tirpimo greičiui, nuosėdų susidarymui hidratacijos metu ir reakcijai tarp Ca^{2+} ir Al(OH)_4^- jonų. Nustatyta, kad skystoje terpėje lieka ir neabsorbuotų natrio citrato molekulių. Želės pavidalo nuosėdos susidaro pirmomis hidratacijos minutėmis. Jos stabdo Ca^{2+} ir Al(OH)_4^- tolesnį tirpimą vandenyje tol, kol tirpale aptinkamas nesureagavęs citratas. Tačiau šių nuosėdų susidarymas ženkliai sumažina betono tešlos gyvybingumą.

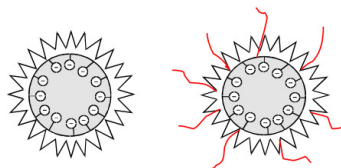
Atlikus cemento tešlos rentgenografinius tyrimus nustatyta, kad po 30 ir 50 min. nuo užmaišymo pradžios, kaip ir po 15 parų kietinimo, hidratacijos produktuose vyrauja amorfinė fazė ir dehidratuoto cemento mineralai. Autoriai mano, kad tokius rezultatus lemia tai, kad citrato molekulių tvirta želė pavidalo plėvė ilgam apgaubia cemento daleles, neleisdama joms hidratuoti (Oliveira *et al.* 2003).

Polimerų polikarboksilatino esterio (PCE) pagrindu pagamintų deflokuliantų gamintojai nurodo (Hommer *et al.* 2006), kad šiuos polimerus sudaro pagrindinės anijoninės ir šoninės nejonogeninės grandinės, kurios, absorbuotos cemento dalelių, skatina jų elektrostatinį atstūmimą ir papildomą erdvinį atstumiantį efektą (Василик 2003; Wutz 2001). Nurodoma (Василик 2003), kad polikarboksilato pagrindinės anijoninės grandinės ilgis dažniausiai būna 3–20 nm, o šoninių nejoninių grandinėlių – 3–40 nm. Be to, tyrimai parodė (Otroj *et al.* 2010), kad dėka savo sferinio (erdvinio) veikimo polikarboksilatai

leidžia pasiekti žymiai geresnį klijimą, lyginant su natrio heksametafosfatu arba natrio poliakrilatu.

Atsižvelgiant į grandinėlių ilgį, gaminami įvairių rūšių polikarboksilato deflokuliantai, kurie efektyviai veikia tik tam tikrų rūšių betonuose.

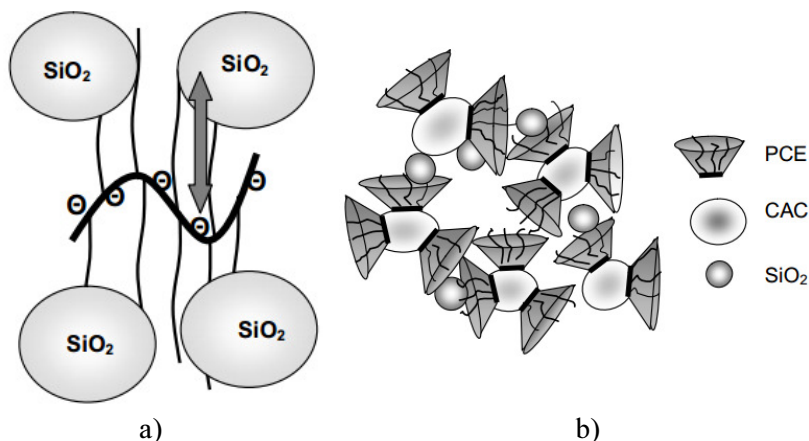
Pastebėta, kad, didinant šoninės grandinės ilgį polikarboksilatiniame esteryje (1.1 pav.), didinamas ir sferinis efektas, kuris sustiprina deflokulianto poveikį cemento hidratacijos procesui (Василик 2003).



1.1 pav. Hidratuota cemento dalelė, kai dispergavimui buvo panaudoti skirtingo tipo deflokuliantai (Василик 2003)

Fig. 1.1. Hydrated cement particle, when were used the different type of deflocculants (Василик 2003)

Tarpusavio dalelių atstūmimas vyksta PCE absorbuojantis ant SiO_2 mikrodulkių paviršiaus (1.2 pav. a). Pastebima, kad kai reakcijoje dalyvauja ir cemento dalelės, stiprėja flokuliacijos efektas (1.2 pav. b).



1.2 pav. Cemento dalelės ir SiO_2 , kai dispergavimui buvo panaudotas PCE polimeras (Hommer 2007)

Fig. 1.2. Reaction between cement particle and SiO_2 , when PCE polymer was used for dispersion (Hommer 2007)

Atsižvelgiant į nejoninių grandinių ilgį, polikarboksilatai skirstomi į PCE1–PCE5 polimerų grupes. PCE1 (pvz., Castament FS-10) pasižymi trumpiausiu šoninės grandinės ilgiu. Jis apie 3 kartus trumpesnis už PCE2 polimerų grupės šoninės grandinės ilgį ir 10 kartų – už PCE3 (pvz., Castament FS-60) polimerų grupės šoninės grandinės ilgį. Ilgiausią grandinę turi polikarboksilatai, priskirti prie PCE5 polimerų grupės. Taip pat skiriasi šių polimerų molinė masė, pagrindinės ir šoninių grandžių tankiai, anijoninio krūvio tankis (Plank *et al.* 2009; Sayerel 2007; Cheung *et al.* 2008).

Atsižvelgiant į grandinėlių ilgį, polikarboksilato esterio pagrindu gaminami įvairių markių deflokuliantai (Hommer *et al.* 2006), kurie efektyviai veikia tik tam tikrų rūšių betonuose. BASF kompanija sukūrė daug deflokuliantų, kurių naudojimą reglamentuoja taip:

- FS-10 skirtas MCKLB mažacemenčiam betonui be SiO_2 mikrodulkių priedo;
- FS-20 skirtas visiems ugniai atspariems betonams su SiO_2 mikrodulkių priedu;
- FS-40 skirtas MCKL mažacemenčiam betonui ir ypač mažą cemento kiekį YMCKLB turintiems betonams.

Be to, šių ir kitų markių deflokuliantų naudojimo sąlygose nurodomos jiems tinkamos aluminatinio cemento rūšys (1.6 lentelė).

1.6 lentelė. Įvairių BASF kompanijos deflokuliantų markių naudojimo sąlygos

Table 1.6. Usage conditions of different deflocculant brands of BASF company

Markė	Cementas Al_2O_3 ~ 40 %	Cementas Al_2O_3 ~ 70 %	SiO_2 mikrodulkių kiekis betone	Rišimosi trukmė	Stipris po 24 val.
FS-10	-	+	Mažiau nei 2 %	Pailgina	Mažas – 3–4 MPa
FS-20	-	+	Daugiau nei 6 %		
FS-30	-	+		Mažina	Didelis – 22–26 MPa
FS-40	+	-	3–4 %		Mažas – 1 MPa
FS-60	+	+	3–4 %		Didelis – 25–27 MPa

Castament FS-20 ir Castament FS-10 mažina vandens poreikį cementinėje tešloje nuo 29 iki 18 %, palyginus su cementine tešla su natrio tripolifosfato priedu (Hommer 2007; Kasheev *et al.* 2005).

Kitų tyrėjų duomenys (Routschka *et al.* 2000) apie ugniai atsparaus betono bandinių su skirtingais, tačiau su tokiu pačiu kiekiu sudėtyje, deflokuliantais gniuždymo stiprio rezultatus po 24 h kietinimo truputį skiriasi nuo BASF kompanijos duomenų. Tačiau tendencijos išlieka. Ugniai atsparaus betono su deflokulianto Castament FS-10 priedu bandinių gniuždymo stipris siekia 2,8 MPa; analogiškos sudėties ugniai atsparaus betono su deflokulianto Castament FS-40 priedu bandinių – 3,9 MPa, o betono su deflokulianto Castament FS-60 priedu bandinių – 26 MPa. Tyrėjai taip pat nurodo, kad polikarboksilato esterio pagrindu pagaminti deflokuliantai, lyginant juos su įprastiniais deflokuliantais, padidina betono tešlos sklidumą iki 50 %, o vandens sąnaudas sumažina 1 %, todėl mažėja betono poringumas ir pagerėja jo fizikinės ir mechaninės savybės (Routschka *et al.* 2000).

Kitų tyrėjų (Myhre 2011; Hommer 2007) rezultatai rodo, kad PCE tipas turi įtakos ir betono klojimui. Geriausios reologinės savybės yra gautos naudojant PCE4 ir PCE5 deflokuliantus. Palyginus PCE1, PCE2 ir PCE5 tipo deflokuliantų poveikį ugniai atsparaus betono savybėms, kur aluminatinio cemento kiekis (Al_2O_3 kiekis 70 %) sudaro 22 %, įvairios granuliometrinės sudėties Al_2O_3 užpildai – 76 %, SiO_2 mikrodulkės – 2 %, bet skirtingas vandens kiekis, ir po 24 val. kietinimo, gniuždymo stiprio tyrimai parodė, kad bandiniai kurių sudėtyje buvo PCE1 stipris siekė 20 MPa, sudėtyje su PCE2 – 110 MPa, o sudėtyje su PCE5 – 140 MPa. Tešloje su deflokuliantu PCE1 vandens poreikis buvo didžiausias, o gniuždymo stiprio rezultatai žemiausi.

Taip pat tyrimais nustatyta, kad ugniai atsparūs betonai su aluminatiniu cementu (Al_2O_3 kiekis sudaro apie 70 %) ir įvairios granuliometrinės sudėties Al_2O_3 užpildu, kurio sudėtyje buvo naudojami PCE2, PCE4 ir PCE5, pasižymi geriausiomis stipruminėmis savybėmis (po 48 val. kietinimo). Palyginimui buvo atlikti gniuždomojo stiprio tyrimai su natrio tripolifosfatų deflokuliantu, kai betono sudėtis yra analogiška, kurių metu buvo nustatyta, kad:

- bandinių su natrio tripolifosfatu gniuždymo stipris vidutiniškai siekia 27 MPa;
- betono bandinių su PCE3 gniuždomasis stipris siekia 21 MPa;
- betono bandinių su PCE2, PCE4 ir PCE5 gniuždymo stipris buvo 30–40 MPa (Krause *et al.* 2012).

Taip pat buvo nustatyta, kad skirtingų tipų PCE betonuose, kuriuose naudojamas aluminatinis cementas „Secar 71“, įvairios granuliometrinės sudėties Al_2O_3 ir špinelio užpildai, skirtingai veikia betono tešlos reologines savybes. Didžiausią betono tešlos sklidimą po 15 min. užtikrina PCE2 ir PCE3, o po

30 min. – PCE2 ir PCE4 (Assis *et al.* 2009). Tyrimai parodė, kad geriausiomis stipruminėmis savybėmis po 7 parų kietinimo pasižymi bandiniai su PCE2 (102 MPa) ir PCE4 (109 MPa) deflokuliantų tipais.

Aliuminatinio cemento tyrimai su skirtingo polikarboksilato (PCE) tipo deflokuliantais (PCE2–PCE5) parodė, kad PCE tipas turi įtakos betono hidratacijos produktų susidarymo tempams ir stipruminėms savybėms. Nustatyta, kad esant toms pačioms sąlygoms, bet skirtingam PCE tipui, susidaro skirtingi hidratų (CA , CA_2 , CAH_{10} , C_4AH_{19} , AH_3 , C_3AH_6) kiekiai. Pavyzdžiui, po 50 val. būdingasis CAH_{10} mineralo smailės plotas aliuminatinio cemento (su Al_2O_3 kiekiu apie 70 %) akmenyje siekė:

- 15 mm² su PCE3 deflokuliantu;
- 12 mm² su PCE5.

Po 100 val. kietinimo kristalo hidrato AH_3 aliuminatinio cemento akmenyje smailės plotas siekė:

- 4–5 mm² su PCE3;
- daugiau kaip 7 mm² su PCE5.

Taip pat nustatyta, kad greičiausiai egzotermijos maksimumas pasiekiamas betono tešlos bandiniuose su PCE1 ir PCE4, o didžiausia temperatūra egzotermijos metu pasiekama betono tešlos bandiniuose su PCE1 ir PCE2 deflokuliantais.

Kaip minėta aukščiau, polikarboksilatinių esterių pagrindu pagaminti deflokuliantai yra aktyvūs priedai ir turi poveikį cemento hidratacijai. Kadangi cemento hidratacija vyksta etapais, todėl labai svarbu ištirti, kuriame etape deflokuliantų poveikis pasireškia daugiausiai. Autoriai (Hommer *et al.* 2005) teigia, kad MCKLB (mažo cemento kiekio) betono hidratacijos eiga priklauso nuo deflokulianto šoninių grandinėlių ilgio – kuo ilgesnės šoninės grandinės, tuo trumpesnis hidratacijos laikas ir aukštesnis betono ankstyvasis gniuždymo stipris. Autoriai atliko palyginamuosius aliuminatinio cemento, deflokulianto ir vandens (komponentų santykis 1:0,01:5) suspensijų elektros laidumo tyrimus (Hommer *et al.* 2005, Assis *et al.* 2009) ir nustatė, kad suspensijoje be deflokulianto indukcinis periodas trunka apie 30 min., toliau vyksta masinis hidratų nusodinimas. Suspensijose su deflokuliantais, priklausomai nuo jų šoninės grandinės ilgio, indukcinis periodas trunka apie 2–3 val.

Kompoziciniai deflokuliantai

Tyrimais pagrįsta, kad, kombinuojant skirtingus deflokuliantus, galima įtakoti ugniai atsparaus betono tešlos hidratacijos procesą, reologines ir fizikines savybes, nes skirtingų deflokuliantų poveikis pasireiškia skirtingu laiku. Preliminarūs rezultatai rodo, kad ugniai atsparaus betono savybės gali būti iš esmės pagerintos, naudojant deflokuliantų mišinį (kompozicinį deflokuliantą) betono sudėtyje (Otroj *et al.* 2010; Hommer *et al.* 2007; Routschaka *et al.* 2000).

Kompozicinis deflokuliantas yra skirtingų tipų deflokuliantų derinys, užtikrinantis ne tik geras betono teslos reologines savybes, bet ir aukštesnes, palyginti su betonais, kuriuose naudojami pavieniai deflokuliantai, mechanines ir eksploatacines savybes.

Pavyzdžiui, nustatyta, kad kartu naudojant ličio karbonatą (Li_2CO_3) ir natrio tricitrata, kurių pirmasis yra hidratacijos proceso greitiklis, o antrasis – lėtiklis, priedai neslopina vienas kito veikimo, nes pasireiškia skirtingu hidratacijos metu. Natrio tricitratas pailgina betono teslos gyvybingumą, o ličio karbonatas (Li_2CO_3), nors ir skatina teslos išsisluoksniavimą, trumpina rišimosi laiką (Bier *et al.* 1995).

Kombinuojant deflokuliantus – natrio tricitrata su Melment F10 (polimeras, sukurtas melamino pagrindu) galima tam tikrą laiką reguliuoti cemento teslos reologines savybes. Trinatrio citratas užtikrina teslos sklidumą ankstyvoje hidratacijos stadijoje, o Melment F10 – aukštus sklidumo rodiklius vėlyvoje stadijoje. Analogiški procesai vyksta kombinuojant natrio tricitrata su natrio tripolifosfatu arba Darvan 7S su Melment F10, nors reikiamam rezultatui pasiekti priedo kiekis turi būti pakankamai didelis (0,5 %).

Natrio tricitratas veikia pakankamai greitai, tačiau jo dozavimo diapazonas siauras (iki 0,08 % nuo kietų medžiagų kiekio). Todėl, norint pasiekti geresnes teslos skydumo savybes arba koreguoti teslos rišimosi laiką, rekomenduojama natrio tricitrata papildomai kombinuoti su vienu iš šių deflokuliantų: natrio tripolifosfatu, Melment F10, Darvan 7S arba Migly 100 (Bier *et al.* 1995; Patentas RF 2331617).

Betono tesloje su SiO_2 mikrodulkių priedu naudojant natrio tripolifosfatą kartu su citrinos rūgštimi, užtikrinama patenkinama konsistencija ir žemas vandens poreikis. Natrio tripolifosfatas skiedinyje ant cemento dalelės paviršiaus suformuoja labai ploną plėvelę, kuri ant cemento dalelių paviršiaus užtikrina neigiamą krūvį, sukeliantį tarpusavio dalelių atstūmimą, o tai, esant mažam vandens kiekiui tesloje, užtikrina gerą skydumą. Taip pat mažėja ultradispersinių silicio dioksido dalelių su neigiamu krūviu absorbcija. Nustatyta, kad citrinos rūgštis mažina natrio tripolifosfato tirpalo šarmingumą ir stiprina tirpalo disperguojančias savybes. Įdėjus į teslą mažiau nei 0,012 % (nuo sausų medžiagų) citrinos rūgšties, ji neužtikrina teigiamo poveikio teslos reologinėms savybėms, o jos perteklius (virš 0,015 %) pablogina betono kietėjimo procesą (Patentas RF 2331617).

Tuo pačiu principu grindžiama natrio heksametafosfato ir boro rūgšties arba natrio karbonato, Darvan 7S ir boro rūgšties tarpusavio sąveika (Valdielievre *et al.* 2002).

Gerai žinoma, kad pavienis kalcio nitratas yra hidratacijos proceso greitiklis, o citrinos rūgštis – lėtiklis. Šių priedų mišinys leidžia kontroliuojamai sulėtinti hidratacijos procesą, pailginti ir sumažinti šilumos išsiskyrimą.

Analogiškos tendencijos pastebėtos kombinuojant kalcio nitratai kartu su vyno rūgštimi (Justnes *et al.* 2007).

Polimetakrilatas yra puikus dispergatorius aluminatinio cemento sistemose. Derinant natrio citratą su polimetakrilatu lengvasvoriuose ugniai atspariuose betonuose su aluminatiniu cementu, galima koreguoti hidratacijos procesą, paveikti reakciją tarp cemento mineralų jonų ir tirpale esančių neabsorbuotų citrato jonų. Pirmomis hidratacijos minutėmis, reaguojant Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})$ - ir citrato jonams, aplink cemento daleles susiformuoja gėlinė fazė, kuri stabdo hidrataciją, tuo būdu ilgindama tešlos gyvybingumą ir gerindama betono tešlos reologines savybes. Šioje gėlinėje fazėje stabdomas cemento dalelių tirpimas (bevandinės kalcio aluminato dalelės bandiniuose buvo aptiktos net po ilgo laiko) (Oliveira *et al.* 2003).

Kombinuojant polikarboksilatą PCE2 ir PCE3 su greitikliu – ličio karbonatu (Li_2CO_3), nustatyta, kad PCE2 su Li_2CO_3 leidžia greičiau pasiekti egzotermijos maksimumą (po 437 min.) nei PCE3 su Li_2CO_3 (po 620 min.). Taip pat užfiksuota didesnė temperatūra egzotermijos metu (su PCE2 – 26,5 °C, su PCE3 – 25,5 °C). Bandinių su PCE3 ir Li_2CO_3 gniuždymo stipris yra 20 proc. didesnis nei su PCE2 ir Li_2CO_3 (82 MPa) (Assis *et al.* 2009).

Lyginant tarpusavyje natrio hekso-metafosfato ir citrinos rūgšties, bei natrio tripolifosfato ir ultradispersinio metalinio aliuminio (< 0,15 mm) kompozicinių priedų poveikį mažacemenčiam ugniai atspariam betonui su Al_2O_3 užpildais ir SiO_2 mikrodulkėmis, nustatyta, kad kompozicinis natrio tripolifosfato ir ultradispersinio metalinio aliuminio priedas leidžia greičiau pasiekti egzotermijos reakcijos maksimumą (po 300 min.), betono tešlos su pavieniu natrio tripolifosfato priedu (po 500 min.) arba su natrio hekso-metafosfato ir citrinos rūgšties priedu (po 900 min.). Taip pat pastebėta, kad betono tešloje su kompoziciniu natrio tripolifosfato ir ultradispersinio metalinio aliuminio priedu egzotermijos temperatūra (34 °C) yra 30 proc. aukštesnė nei betono tešloje su pavieniu natrio tripolifosfato arba betono tešloje su natrio hekso-metafosfato ir citrinos rūgšties priedu. Susitraukimo tyrimai parodė, kad mažiausias susitraukimas pasiekiamas betone su natrio hekso-metafosfatu ir citrinos rūgštimi (iki 0,2 %) (Parr *et al.* 2007).

Polikarboksilatinio esterio deflokuliantų (Castament FS-20 ir Castament FS-10), citrinos rūgšties ir natrio polimetakrilato (Darvan 7S) efektyvumo ugniai atsparaus betono mišinyje (aluminatinis cementas Secar-71 sudarė iki 5 %, SiO_2 mikrodulkės iki 5 %, įvairios granulimetrinės sudėties Al_2O_3 užpildai iki 90 %) tyrimai parodė, kad esant vienodam deflokuliantų kiekiui betono tešloje žymiai geresnėmis sklidimo savybėmis pasižymi tešla su deflokuliantu Castament FS-20 (bent 20 % didesnis sklidumas lyginant su Darvan 7S ir apie 50 % lyginant su Castament FS-10). Be to, nustatyta, kad deflokulianto kiekis tešloje turi įtakos betono stiprumui. Po džiovavimo ir degimo betono bandiniai su 0,06 % de-

flokulianto Castament FS-20 pasižymi geresnėmis stipruminėmis savybėmis (apie 20 %) nei tos pačios sudėties betono bandiniai, kuriuose Castament FS-20 kiekis sudarė 0,1 % (Otroj *et al.* 2009).

Kompozicinis deflokuliantas, susidedantis iš Castament FS-20 ir FW-10, betone su aliuminatinio cementu ir SiO₂ mikrodulkėmis (po terminio apdorojimo 110–1550 °C temperatūroje) leidžia pasiekti didesnes stiprumines savybes, tai yra iki 20–30 % didesnę stiprį nei naudojant aliuminatinis priedus ADW-1+ADS-3 (Alcoa gamybos) arba S-3, Deformiks, Linamiks ir Relamiks (natrio druskos ir polimetilnaftalinsulfo rūgštis). Lyginant bandinių susitraukimą pagal mažiausią susitraukimą, išsiskyrė betono bandiniai su S-3 ir Deflomiks+NT priedu. Atviro poringumo kiekis didžiausias buvo bandiniuose su ADW-1+ADS-3 ir Castament FS-20 ir FW-10. Mažiausią vandens absorbciją leido pasiekti S-3 ir Deflomiks+NT priedai (Kashcheev *et al.* 2012).

Tyrimai parodė, kad kartu naudojant paviršiaus aktyvų priedą polietileno – naftaleno sulfonrūgštį ir vieną iš priedų (SP-1, Thermoplast-1, Thermoplast-3, Thermoplast-4, Thermoplast-5 arba 3 MB) ugniai atspariame betone su aliuminatinio cementu ir šamoto ar korundo užpildais galima pasiekti iki 2 kartų didesnę gniuždomąją stiprį po džiovinimo 110 °C temperatūroje ir iki 3 kartų didesnę gniuždomąją stiprį po išdegimo 1550 °C temperatūroje, lyginant su betonais su pavieniais priedais. Taip pat pastebėta, kad priedas leidžia padidinti tankį bei sumažinti drėgnumą, atvirą poringumą (Kashcheev *et al.* 2011).

Atlikti tyrimai (Pundienė *et al.* 2009; Pundienė *et al.* 2010; Pundienė *et al.* 2011) rodo, kad, kombinuojant skirtingo tipo deflokuliantus, pvz., natrio tripolifosfatą ir polikarboksilatinį esterį Castament FS-20, galima reguliuoti betono teslos reologiją ir ugniai atsparaus betono (aliuminatinis cementas 10–12 %, SiO₂ mikrodulkės 5 %, įvairios granulimetrinės sudėties mulito užpildas 83 % ir deflokuliantų kiekiai nuo 0,1 iki 0,3 % sudėtyje) struktūros formavimąsi tiek kietinimo metu, tiek ir po terminio apdorojimo.

Nustatyta, kad Castament FS-20 panaudojimas kompoziciniame deflokuliantu leidžia hidratacijos procesą suskaidyti į tris etapus, o naudojant tik natrio tripolifosfatą hidratacijos proceso metu stebimi tik du etapai. Kompozicinio deflokulianto panaudojimas užtikrina beveik 2 kartus aukštesnes, lyginant su betono bandiniais su pavieniais deflokuliantais, fizikines savybes – naudojant kompozicinio deflokulianto priedą gniuždymo stiprį galima padidinti iki 140–160 MPa (po džiovinimo ir išdegimo), o tos pačios sudėties betono bandinių su pavieniais deflokuliantais gniuždymo stipris siekia tik 60–90 MPa.

Išanalizavus kitų mokslininkų (Otroj *et al.* 2009; Otroj *et al.* 2010; Kashcheev *et al.* 2012) atliktus tyrimus, galima konstatuoti, kad būtent džiovinimo metu labiausiai pasireiškia dviejų deflokuliantų sąveika, nes džiovinimo metu pasikeičia bandinių stipruminės savybės (padidėja iki 2 kartų). Prieš tai minėtoje literatūros apžvalgoje buvo įrodyta, kad stratlingito sintezė aliuminatinio cemen-

to – SiO_2 mikrodulkių sistemoje yra labai sudėtingas procesas, todėl mineralo stratlingito sintezė be papildomų specialių sąlygų, tik taikant dviejų deflokuliantų kompozicinį priedą, yra aktuali mokslinė ir praktinė problema.

Žinoma, kad betono gaminių gamintojai dažnai susiduria su sunkumais parenkant deflokulianto tipą ir optimalų jo kiekį. Deflokuliantų gamintojai nurodo pakankamai plačias deflokuliantų panaudojimo ribas (0,05–0,4 %), tačiau nenurodo, koks yra deflokuliantų poveikis betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms po terminio apdorojimo panaudojant didesnę arba mažesnę deflokulianto kiekį.

Literatūroje informacijos ir tyrimų apie galimas deflokulianto perdozavimo pasekmes nėra daug (Monosi *et al.* 1997; Bier *et al.* 1996; Parr *et al.* 1997; Mathieu 1993; Peng *et al.* 2007). Literatūroje nurodoma, kad didesnis deflokuliantų kiekis gali turėti įtakos betono poringumui, tankiui bei gniuždymo stipriui.

Ankstesniuose VGTU Termoizoliacijos mokslo instituto atliktais tyrimais nustatyta, kad 20 °C temperatūroje natrio tripolifosfato kiekio didinimas tešloje, susidedančioje iš aluminatinio cemento ir SiO_2 mikrodulkių, greitina hidratacijos procesą, mažina gniuždymo stiprį ir didina betono bandinių susitraukimą po degimo (Goberis *et al.* 2007). Deflokulianto Castament FS-20 tyrimai parodė, kad jo kiekio didinimas gerina betono pastos reologines savybes, tačiau stabdo hidratacijos procesą (Pundiene *et al.* 2007). Deflokulianto natrio tripolifosfato poveikis aluminatinio cemento su SiO_2 mikrodulkėmis tešlos hidratacijai (Ding *et al.* 1996) yra teigiamas – gerėja bandinių stipruminės savybės kietinant bandinius 38 °C temperatūroje, tačiau stratlingitas – hidratacijos produktas, užtikrinantis stiprumines betono savybes, hidratacijos produktuose nebuvo rastas ir jo atsiradimas užfiksuotas tik po 7 kietinimo parų (Marcdargent *et al.* 1992).

Autoriai (Monosi *et al.* 1997) mano, kad kietinimo sąlygos turi įtakos stratlingito susidarymui. Taip pat nurodo, kad šarminiai jonai turi įtakos stratlingito susidarymui hidratacijos metu (Rodger *et al.* 1984; Edmonds *et al.* 1989). Visi šie tyrimai rodo, kad skirtingų deflokuliantų ir aluminatinio cemento su SiO_2 mikrodulkėmis sąveikos mechanizmas ištirtas nepakankamai, nes nėra aiškus deflokuliantų poveikis kristalohidratų susidarymui džiovavimo metu, kai vyksta konversijos procesai, kurių metu išsivysto betono bandinių su minėtais komponentais stipruminės savybės.

1.3. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

1. Skirtingų tipų organiniai ir neorganiniai deflokuliantai skirtingai veikia betono tešlos reologines savybes ir hidratacijos procesą:

- dauguma neorganinių deflokuliantų veikia kaip greitikliai; jų veikimas paremtas nusodinimo principu, kai deflokulianto ir cemento mineralų sąveikos produktai neilgam blokuoja hidratacijos procesą;
- organiniai deflokuliantai iš esmės veikia kaip lėtikliai, ilgesniam laikui stabdantys hidratacijos procesą.

2. Literatūroje daugiausiai nagrinėjamas deflokuliantų poveikis betonų teslų reologinėms savybėms. Tyrimų apie deflokuliantų poveikį sukietėjusių betonų fizikinėms-mechaninėms savybėms skelbiama mažai.

3. Polimerų polikarboksilatinių esterio pagrindu pagaminti deflokuliantai skiriasi nuo įprastinių deflokuliantų veikimo mechanizmu, kadangi užtikrina elektrostatinį atstūmimą su papildomu erdvinio atstūmimo efektu betono tesloje. Šie deflokuliantai dalyvauja cemento hidratacijos procese ir turi įtakos hidratacijos eigai ir betonų stipruminėms savybėms.

4. Skirtingu poveikiu pasižyminčių deflokuliantų naudojimas kompoziciniame deflokuliantu gali kokybiškai pakeisti ugniai atsparaus betono savybes. Kompozicinis deflokuliantas leidžia išnaudoti kiekvieno atskiro deflokulianto privalumus, neslopinant vieno iš naudojamų deflokuliantų poveikio. Tai leidžia užtikrinti norimą hidratacijos eigą ir sukietėjusio betono fizikines ir mechanines savybes.

5. Ugniai atspariuose betonuose su kompoziciniu deflokuliantu pagrindinių stipruminių savybių pokytis vyksta betono džiovinimo iki 110 °C temperatūroje metu, tačiau tyrimų, paaiškinančių šį procesą, nėra.

6. Kompozicinio deflokulianto tyrimų ir praktinio taikymo ugniai atspariuose betonuose kryptis yra perspektyvi, tyrimai aktualūs, nes palyginti nedidelėmis sąnaudomis galima efektyviai gerinti ugniai atsparaus betono savybes.

Darbo tikslui pasiekti, darbe reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Parinkti skirtingus pavienius deflokuliantus, užtikrinančius žemiausią rišamosios medžiagos teslos, susidedančios iš aluminatinio cemento ir SiO_2 mikrodulkių, dinaminę klampą. Vadovaujantis pavienių deflokuliantų tyrimais, sukurti kompozicinį deflokuliuojantį priedą ir nustatyti kompozicinio deflokuliuojančio priedo poveikį rišamosios medžiagos teslos dinaminei klampai.

2. Ištirti skirtingo tipo pavienių ir kompozicinių deflokuliuojančių priedų poveikį ugniai atsparios rišamosios medžiagos, susidedančios iš cemento ir SiO_2 mikrodulkių, teslos hidratacijos procesams, šilumos išsiskirimui ir struktūros formavimuisi.

3. Ištirti skirtingo tipo pavienių ir kompozicinių deflokuliuojančių priedų poveikio ypatumus sukietintos ugniai atsparios rišamosios medžiagos, susidedančios iš cemento ir SiO_2 mikrodulkių, mineralinei sudėčiai po terminio apdorojimo 60–110 °C temperatūroje.

4. Ištirti kompozicinių deflokuliuojančių priedų poveikį sukurto betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms ir nustatyti dėsningumus, leidžiančius prognozuoti ugniai atsparaus betono stiprumines, terminio patvarumo bei kitas savybes.

Žaliavų ir tyrimų metodikos apžvalga

Šiame skyriuje aprašomos žaliavos, kurios buvo naudojamos ugniai atspariam vidutinio cemento lietinio betono ir ugniai atsparios rišamosios medžiagos gamybai, aprašytos tyrimų metodikos ir įranga.

Šio skyriaus medžiaga paskelbta trijuose straipsniuose (Pundienė *et al.* 2014; Demidova-Buizininė *et al.* 2014; Demidova-Buizininė *et al.* 2014) ir pristatyta septyniose mokslinėse konferencijose.

2.1. Žaliavų charakteristikos

Ugniai atspariam vidutinio cemento kiekio betone buvo naudojami šie pagrindiniai komponentai: aliuminatinis cementas, SiO_2 mikrodulkės (ultradispersinis priedas), deflokuliantai ir ugniai atsparios medžiagos užpildai.

2.1.1. Aliuminatinis cementas

Darbe buvo naudojamas aliuminatinis cementas *Gorkal 70* (G70), pagamintas Lenkijoje. Al_2O_3 kiekis cemente sudaro 70 %, CaO – apie 28–30 %, SiO_2 – iki 0,5 %, Fe_2O_3 – iki 0,3 %. Pagrindinės mineralinės fazės – CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ir CA_2 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) piltinis tankis 1100 kg/m^3 , Blaino aparatu

nustatytas savitasis paviršius $468,8 \text{ m}^2/\text{kg}$, atsparumas ugniai ne mažesnis kaip 1630°C .

Grynojo Gorkal 70 cemento suspensijoje pH yra 11, o po 30–40 min. kinta nežymiai – sudaro 10,3. Sedimentacijos rezultatai parodė, kad Gorkal 70 cemento sedimento tūris beveik 2 kartus mažesnis nei cemento Gorkal 40 (tai paaiškinama tuo, kad cemento Gorkal 40 esantys C_{12}A_7 mineralai daug aktyviau nei CA ir CA_2 reaguoja su vandeniu, todėl anksčiau susidaro susijungusių micelių klasterių struktūros, o padidėjusios jungtinės dalelės duoda daugiau sedimentų).

Atlikti cemento egzotermijos temperatūros pokyčių tyrimai parodė, kad Gorkal 70 egzotermijos reakcija vyksta beveik 2 kartus ilgiau nei cemento Gorkal 40. Taip pat eksperimentai patvirtina, kad hidratacijos procesas vyksta etapais – cemento mineralai po reakcijos su vandeniu tirpsta ir išskiria Ca^{2+} ir $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$ jonus tol, kol tirpale pasiekama pusiausvyra; kitame etape vyksta indukcinis periodas, kurio metu formuojasi kristalo hidratų užuomazgos. Vėliau vyksta masinis jonų nusodinimas, susidaro kristalo hidratai ir amorfinė fazė; cementas pradeda kietėti.

Taip pat bandymais nustatyta, kad aliuminatinio cemento Gorkal 70 rišimosi laikas yra daug ilgesnis tuo atveju, kai aplinkos temperatūra yra virš 25°C .

Atlikti Gorkal 70 cementinio akmens dehidratacijos tyrimai (DTA) parodė, kad iki 100°C iš cemento akmens pasišalina laisvas vanduo, CAH_{10} dehidratuoja iki 120°C . 200°C temperatūroje dehidratuoja C_2AH_8 , o vėlesnis endotermnis efektas 300°C temperatūroje atitinka gipsito AH_3 dehidrataciją. Dar vienas endotermnis efektas 337°C temperatūroje parodo C_3AH_6 kristobalitų skilimą. Rentgenografiniai tyrimai parodė, kad AH_3 dehidratacijos metu ($210\text{--}300^\circ\text{C}$) tam tikra jo dalis virsta į biomitą (aliumomonohidratą), kurio dehidratacija pagal literatūros šaltinių duomenis vyksta $530\text{--}550^\circ\text{C}$ temperatūroje. Taip pat tyrimais nustatyta, kad po degimo $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ temperatūroje cementiniame akmenyje susidaro A (Al_2O_3), CA , CA_2 .

Mechaninės savybės, kai mišiniui buvo naudojama 1350 g smėlio, 450 g cemento ir 225 g vandens, po 24 val.: stipris lenkimui sudarė virš 5 MPa, o gniuždymo stipris – virš 30 MPa (Goberis *et al.* 2007).

2.1.2. SiO_2 mikrodulkės

Darbe panaudotos RW-Fuller markės SiO_2 mikrodulkės (firma RW Silicium GmbH, Vokietija). SiO_2 mikrodulkės yra būtinas deflokuliuotų lietišnių ugniai atsparių betonų komponentas.

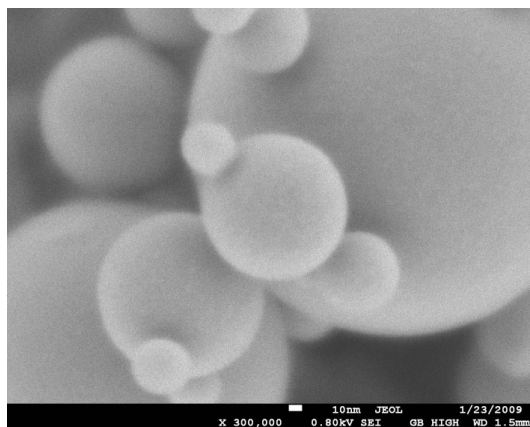
SiO_2 mikrodulkės yra ultradispersinės sferos vidutinio $\sim 0,15 \mu\text{m}$ dydžio (2.1 pav.), tačiau yra nanodydžio dalelių (5–30 nm). SiO_2 mikrodulkių paviršiaus dydis artimas $20 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$. Dėl tokio didelio savitojo dalelių paviršiaus jos yra

hidroskopiškos (Kalpokaitė-Dičkuvienė *et al.* 2009). Darbe panaudotų SiO_2 mikrodulkių cheminė analizė (masė %) ir fizikinės savybės pateiktos 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. SiO_2 mikrodulkių cheminė analizė ir fizikinės savybės

Table 2.1. SiO_2 fume chemical analysis and physical properties

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	C	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	pH	LOI, %	Piltinis tankis kg/m^3
96,06	0,20	0,05	0,6	0,25	0,4	1,2	0,1	0,35	7,5	0,44	200



2.1 pav. SiO_2 mikrodulkės

Fig. 2.1 SiO_2 fume

2.1.3. Užpildas

Betono užpildui buvo naudojamas Lenkijoje gaminamas BOS 145 markės šamotas, kuriame Al_2O_3 kiekis sudaro ne mažiau nei 38 %. Užpildo piltinis tankis – 1380 kg/m^3 . Naudojamo šamoto užpildo frakcija sudarė 0–5 mm. Granuliometrinė sudėtis pateikta 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Šamoto užpildo granuliometrinė sudėtis

Table 2.2. Chamotte filler texture

Sieto akučių skersmuo, mm	Granuliometrinė sudėtis, %
5	2
2,5	8
1,25	20

2.2 lentelės pabaiga

Sieto akučių skersmuo, mm	Granulimetrinė sudėtis, %
0,63	23
0,315	17
0,14	17
<0,14	13

Maltas užpildas

Maltas šamotas gaminamas rutuliniame malūne ir sijojamas per 0,14 mm sieta. Malto šamoto savitasis paviršius – $476 \text{ cm}^2/\text{g}$, piltinis tankis – 1110 kg/m^3 . Frakcija < 0,08 mm sudaro 75 % visos dispersinio šamoto masės.

Deflokuliantai

Darbe buvo naudotas bevandenis natrio tripolifosfatas (techninis) NT – $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Taip pat buvo naudojami polikarboksilatinių esterių (PCE) pagrindu pagaminti deflokuliantai Castament FS-10, Castament FS-20 (FS), Castament FS-40 ir Castament FS-60 (gamintojas BASF, Vokietija).

Vadovaujantis gamintojo BASF rekomendacija, deflokuliantas Castament FS-20 ir Castament FS-40 turi būti naudojamas nuo 0,05 % iki 0,5 %.

Deflokuliantas Castament FS-10 ir Castament FS-60 turi būti naudojamas nuo 0,05 iki 0,3 %. Tiriamajame darbe visi deflokuliantai buvo naudoti nuo 0,1 % iki 0,3 % nuo sausos masės. Tyrimams naudotų deflokualintų pH ir elektros laidumas pateiktas 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Pavienių deflokuliantų pH ir elektros laidumo parametrai vandens tirpale (distiliuoto vandens ir deflokulianto santykis tirpale 100:0,1.)

Table 2.3. Deflocculant pH and electrical conductivity parameters in liquid media (distilled water:deflocculant ratio 100: 0.1).

Deflokulianto pavadinimas	pH	Elektros laidumas, μS
Castament FS-10	8,2	200
Castament FS-20	4,3 – 4,6	250
Castament FS-40	8,4	380
Castament FS-60	7,6	145
NT	9,1 – 9,3	1100

2.2. Tyrimų metodika

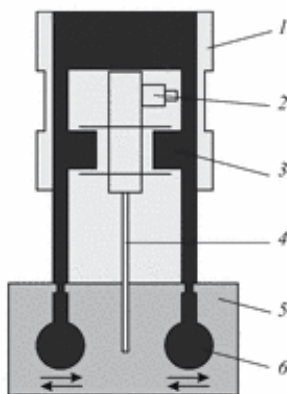
Ugniai atsparios rišamosios medžiagos hidratacijos kinetikos mikrokolorimetriniai tyrimai atlikti naudojant diferencinį konduktyvinį mikrokolorimetrą Toni CAL III. Tiriamos ugniai atsparios rišamosios medžiagos bandinio svoris – 100 g. Naudoti deflokuliantai iš anksto buvo ištirpinti distiliuotame vandenyje.

Bandinių paviršiaus analizė atlikta dirbant su SEM JEOL JSM-7600F, kurio skiriamoji geba yra 1,5 nm, didinimas nuo 25 iki 1 000 000 kartų, o bandymų metu naudota įtampa 0,5 kV. Betono paviršiaus analizė atlikta naudojant kompiuterizuoto optinio mikroskopo Motic skaitmeninę kamerą (padidinimas iki 100 kartų).

Ugniai atsparaus betono rišiklio rentgenostruktūriniai tyrimai atlikti difraktometu DRON-7, kurio antikatodas – varinis, filtras – nikelinis, anodo įtampa – 30 kV, anodo srovė – 12 mA, goniometro plyšeliai – 0,5 mm, 1,0 mm ir 1,5 mm. Smailių iššifravimui naudojama ICDD duomenų bazė. Ugniai atsparios rišamosios medžiagos komponentai iš pradžių buvo maišomi maišyklėje 5 min. Po to buvo pilamas vanduo ir tešla maišoma dar 5 min. Išmaišyta tešla buvo pilama į 7×7×7 cm matmenų formas ir sandariai laikoma polietileniniame maiše. Ugniai atsparios rišamosios medžiagos cementinio akmens bandinių analizė buvo vykdoma po vienos paros bandinių kietinimo ir po vienos paros džiovinimo esant tokiai temperatūrai: 60 °C, 80 °C ir 110 °C. Kiekybiniai mineralų pokyčiai rentgenogramose buvo vertinami pagal mineralo pagrindinio difrakcinio maksimumo smailės aukštį.

Ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešlos klampos matavimai atlikti naudojant vibroviskozimetrą SV-10 (Japonija) (2.2 pav.). Matavimai atlikti 20 °C temperatūroje, tyrimams naudojant 45–50 ml pagamintos tešlos. Ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešlos parametrai matuojami bandymo pradžioje ir reikšmėms pasiekus kritinę ribą (12 000 mPa·s). Į indą su tešla buvo įmerkiamos vienodu dažniu judančios plokštelės (2.2 pav., pažymėti skaičiumi 1), kurios fiksavo tešlos klampą pagal pasipriešinimo jėgą (Goberis *et al.* 2007). Klampa tešloje buvo nustatoma naudojant pavienius ir kompozicinius deflokuliantus. Klampos tyrimas buvo baigiamas, pasiekus kritinę klampos reikšmę (12 000 mPa·s).

pH ir elektros laidumo tyrimams atlikti buvo taikytas konduktometrijos ir pH nustatymo metodas. Tyrimai atlikti naudojant firmos „Mettler-Toledo“ prietaisą MPC 227 (pH elektrodas InLab 410, matavimo tikslumas 0,01; el. elektrodas InLab 730, matavimo diapazonas 0–1000 μS/cm). Deflokuliantų tirpalų ir ugniai atsparios rišamosios medžiagos suspensijų matavimai atlikti (20,0±0,5) °C temperatūroje.



2.2 pav. Vibroviskozimetras SV-10 sudaro: 1 – spyruoklinė plokštelė, 2 – judėjimo daviklis, 3 – elektromagnetinis daviklis, 4 – temperatūros daviklis, 5 – kiuvietė su tiriamąja medžiaga, 6 – vibruojantis jutiklis

Fig. 2.2. Vibro viscometer SV10 consists of: 1 – spring plate, 2 – a movement sensor, 3 – electromagnetic sensor, 4 – temperature sensor, 5 – utensil with the test substance, 6 – vibration sensor

Tiriant deflokuliantų poveikį ugniai atsparaus betono rišikliui buvo vertinamas įvairių tipų (PCE) organinių ir neorganinių skirtingo kiekio deflokuliantų pH ir elektros laidumas. Pavienių deflokuliantų pH ir elektros laidumo parametrai pateikti 2.3 lentelėje. Klamos, pH ir elektros laidumo tyrimams panaudota ugniai atsparios rišamosios medžiagos sudėtis pateikta 2.4 lentelėje. Ugniai atsparios rišamosios medžiagos komponentai buvo maišomi buitiniu mikseriu. Maišymo trukmė – 2 min.

Ugniai atsparios rišamosios medžiagos suspensijų pH ir elektros laidumas buvo matuojamas pirmomis ir paskutinėmis bandymo minutėmis, tai yra matavimo pradžioje po 1 min. ir pabaigoje po 20 min.

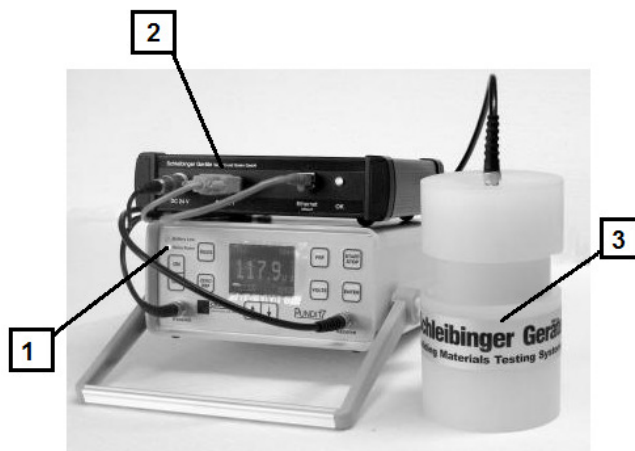
2.4 lentelė. Ugniai atsparaus rišiklio sudėtis pH ir klamos tyrimams

Table 2.4. Refractory castable binder composition for research on pH and viscosity

Komponentų pavadinimai	Komponentų masė, g
Cementas Gorkal 70	200
SiO ₂ mikrodulkės	36
Distiliuotas vanduo	140
Deflokuliantas	0,2–0,8

Ugniai atsparaus betono rišiklio struktūros formavimosi ankstyvajame kietėjimo periode tyrimas atliktas ultragarso impulso sklidimo greičio (UIG) matavimo metodu. Ultragaršiniam cemento tešlos kietėjimo proceso tyrimui naudotas Schleibinger Geräte firmos komplektas, susidedantis iš Pundit 7 ultragarso testavimo prietaiso, duomenų kaupiklio ir formos su įmontuotais 54 kHz dažnio (1–10 imp/s) davikliais (2.3 pav.) Ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešla buvo sudedama į formą tarp dviejų ultragarso daviklių. Kietėjimo metu, keičiantis tešlos struktūrai, ultragarso impulso greitis didėjo tol, kol medžiaga sukietėjo ir joje pasibaigė kristalizacijos procesai. Tyrimams panaudotos ugniai atsparių rišamųjų medžiagų tešlos sudėtys pateiktos 2.5 lentelėje. Deflokuliantų kiekiai ir santykiai ugniai atsparių rišamųjų medžiagų sudėtyse pateikti 2.6 lentelėje. Paruošima technologija pavaizduota 2.4 paveiksle.

Ugniai atsparaus betono rišiklio hidratacijos kinetikos mikrokolorimetriams, struktūros išsivystymo ankstyvajame kietėjimo periode ir rentgenografiams tyrimams buvo paruoštos 7 sudėtys, kuriose buvo pastovus aluminatinio cemento, SiO_2 mikrodulkių ir distiliuoto vandens santykis, tačiau keitėsi deflokulianto kiekis ir jų tarpusavio santykis kompoziciniame deflokuliantu. Ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešlos sudėtys pateiktos 2.5 lentelėje ir 2.6 lentelėje, o paruošimo technologija pateikta 2.5 paveiksle.



2.3 pav. Ultragaršinis cemento tešlos kietėjimo proceso tyrimo komplektas:

1 – ultragarso testavimo prietaisas Pundit 7, 2 – duomenų kaupiklis, 3 – forma su ultragarso davikliais

Fig. 2.3. Ultrasonic cement paste testing equipment: 1 – ultrasonic testing device Pundit 7, 2 – data logger, 3 – a form with ultrasonic sensors

2.5 lentelė. Ugniai atsparaus rišiklio sudėtis (be deflokulianto), panaudota UIG, mikrokalorimetrijos ir rentgeno tyrimams.

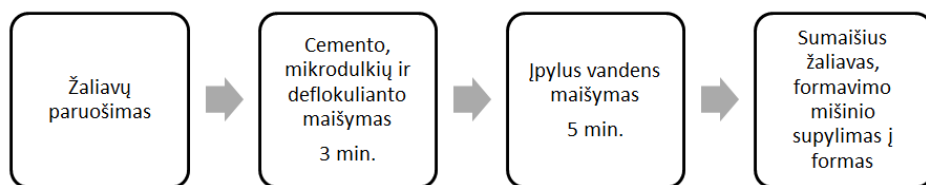
Table 2.5. Refractory binder composition (without deflocculant) used for UPV, microcalorimetry and X-ray research.

Komponentų pavadinimai	Komponentų masė, g
Cementas Gorkal 70	233
SiO ₂ mikrodulkės	100
Distiliuotas vanduo	90

2.6 lentelė. Bandinių žymėjimas, deflokuliantų kiekis ir santykis juose

Table 2.6. Samples labeling, deflocculant amount and their ratio

Žymėjimas	Natrio tropolifosfatas (NT), %	Castament FS-20 (FS), %
0	-	-
NT 0,3	0,3	-
FS 0,3	-	0,3
NT 0,1 + FS 0,1	0,1	0,1
NT 0,2 + FS 0,1	0,2	0,1
NT 0,3 + FS 0,1	0,3	0,1
NT 0,1 + FS 0,2	0,1	0,2
NT 0,1 + FS 0,3	0,1	0,3



2.4 pav. Ugniai atsparios rišamosios medžiagos paruošimo proceso schema

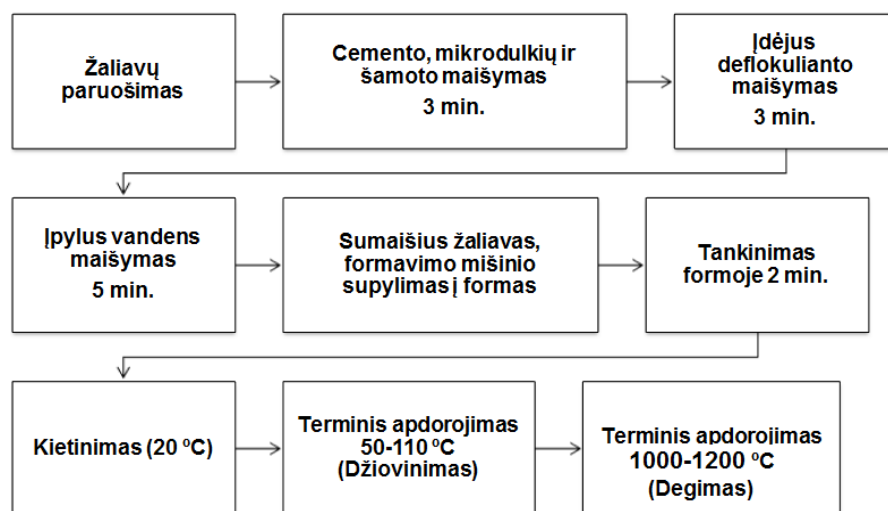
Fig. 2.4. Scheme of refractory binder composition preparation process

Darbe tirtų vidutinio cemento kiekio lietinio betono (VCKLB) su pavieniais ir kompoziciniais deflokuliantais bandinių sudėties pateiktos 2.7 lentelėje.

2.7 lentelė. Betono sudėtys, pateiktos masės %**Table 2.7.** Concrete compositio in %

Sudėtis žymuo	Cementas	SiO ₂ mikrodulkių kėš	Maltas šamotas	Šamotas frakcija (0-5mm)	NT	FS	Vanduo
B-NT 0,1	10	5	20	65	0,1	-	8,5
B-NT 0,2	10	5	20	65	0,2	-	8,5
B-NT 0,3	10	5	20	65	0,3	-	8,3
B-FS 0,1	10	5	20	65	-	0,1	8,5
B-FS 0,2	10	5	20	65	-	0,2	8,5
B-FS 0,3	10	5	20	65	-	0,3	8,3
B-NT 0,1+ FS 0,1	10	5	20	65	0,1	0,1	7,5
B-NT 0,2+ FS 0,1	10	5	20	65	0,2	0,1	7,5
B-NT 0,1+ FS 0,2	10	5	20	65	0,1	0,2	7,5

Vandens kiekis paskaičiuotas virš 100 % sausų medžiagų.



2.5 pav. Ugniai atsparaus betono paruošimo technologijos proceso schema
Fig. 2.5. Scheme of refractory castable preparation process

Egzoterminio proceso temperatūra betono tešlose nustatoma pagal „Alcoa“ firmos sukurtą metodiką. 1,5 kg sveriantis tešlos bandinys gaminamas $10 \times 10 \times 10$ cm matmenų formoje. Formavimo metu į bandinį įstatoma stikliniame vamzdelyje patalpinta T tipo termopora. Pagaminus bandinį, forma tuoj pat patalpinama į metalinę dėžę ir izoliuojama 50 mm storio polistireno putplasčiu. Temperatūros kitimo eiga nepertraukiamai registruojama kompiuteriu.

Betono bandiniai paruošti ir jų pagrindinės fizikinės ir mechaninės charakteristikos (gniuždymo stipris, tankis, deformacijos) nustatytos laikantis LST EN ISO 1927 ir LST EN 12390-3:2009 standartuose bei kituose normatyviniuose dokumentuose nurodytų metodikų. Betono bandinių gniuždymo stipris nustatomas hidrauliniu presu ALPHA3-3000 S. Betono terminis apdorojimas atliktas pagal standarte LST EN ISO 1927 nurodytą metodiką.

Betono bandinių tankis, gniuždymo stipris ir ultragarso sklidimo trukmė buvo nustatomi po 3 parų kietėjimo (20 °C temperatūroje), džiovinimo 60–110 °C temperatūroje ir degimo 800 °C, 1000 °C bei 1200 °C temperatūroje. Betono bandinių susitraukimas nustatytas po degimo 800 °C, 1000 °C bei 1200 °C temperatūroje.

Betono bandinių terminis patvarumas buvo nustatomas vadovaujantis VGTU Termoizoliacijos mokslo institute sukurta metodika (Antonovich *et al.* 2011).

Terminiams ciklams buvo naudojami $40 \times 40 \times 160$ mm dydžio betono bandiniai. Bandiniai buvo kaitinami 45 min. krosnyje 800 °C temperatūroje, o po 45 min. aušinami tarp specialių metalinių plytų, aušinamų pratekančiu vandeniu. Praėjus 1, 3 ir 7 kaitinimo-aušinimo ciklams bandiniuose buvo nustatomas ultragarso impulso sklidimo greitis ir įvertinami struktūros pokyčiai.

2.3. Antrojo skyriaus išvados

1. Tyrimams parinktas analizinės aparatūros spektras (kompleksas) ir metodikos leidžia nustatyti pagrindines ugniai atsparios rišamosios medžiagos bei ugniai atsparaus betono savybes (fizikines, mechanines ir kitas), ilgalaikiškumą.
2. Ugniai atsparios rišamosios medžiagos bandinių struktūros (su pavieniais ir kompoziciniu deflokuliantu) tyrimai po bandinių apdorojimo įvairiose temperatūrose leidžia atskleisti procesus vykstančius hidratacijos ir terminio apdorojimo metu.

Kompozicinio deflokulianto efektyvumo vertinimas

Šių tyrimų tikslas nustatyti pavienių skirtingų tipų organinių (PCE1, PCE2 ir PCE3), neorganinių ir kompozicinio deflokulianto savybes ugniai atsparaus betono rišiklyje ir ugniai atspariame betone.

Šio skyriaus medžiaga paskelbta trijuose straipsniuose (Pundienė *et al.* 2014; Demidova-Buizininė *et al.* 2014; Demidova-Buizininė *et al.* 2014) ir pristatyta šešiose mokslinėse konferencijose.

3.1. Deflokuliantų poveikio ugniai atsparios rišamosios medžiagos rišimosi procesui tyrimai

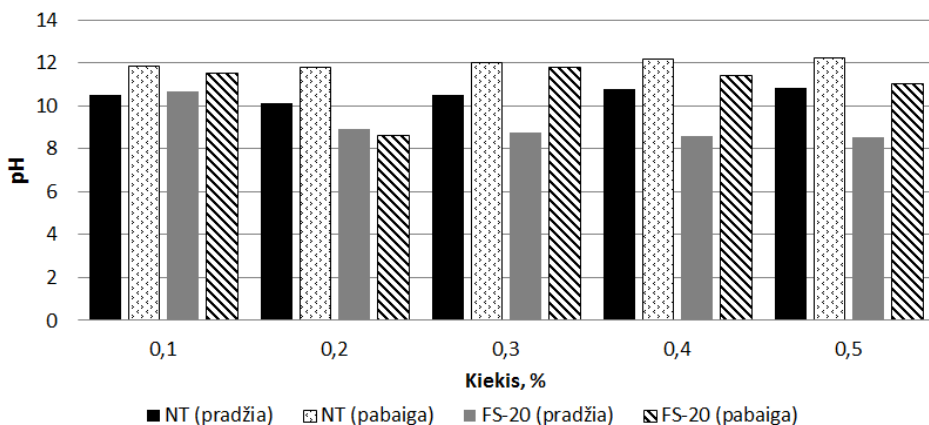
3.1.1. Poveikio ugniai atsparios rišamosios medžiagos pH įvertinimas

Siekiant įvertinti, kaip skirtingo tipo deflokuliantai veikia ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešlos pH vertes, buvo atlikti tešlų su skirtingais deflokuliantų natrio tripolifosfato ir Castament FS-20 kiekiais (0,1–0,5 %

sudėtyje) tyrimai. Tyrimų tikslas buvo išsiaiškinti, kaip deflokuliantas veikia rišamosios medžiagos pH.

Žinoma, kad Gorkal 70 cemento pH vandens tirpale yra 10–11, SiO_2 – 7–8. Atskirų deflokuliantų pH sudaro apie 4,5 (Castament FS-20) ir 9,2 natrio tripolifosfato atveju.

Analizuojant rezultatus nustatyta, kad Castament FS-20 priedo didinimas tešloje pastebimai mažina tešlos pH vertes bandymų pradžioje (po 1 minutės) – nuo 10,4 iki 8,2. Naudojant deflokuliantą natrio tripolifosfatą, jo kiekio didinimas beveik neturi įtakos pH vertėms; jos svyruoja 10,4–10,6 ribose. Bandymų pabaigoje (po 20 min. nuo bandymo pradžios) tešlose su Castament FS-20 ženklusis pH didėjimas stebimas tik tuo atveju, kai Castament FS-20 kiekis sudėtyje yra didesnis nei 0,3 %; didžiausias stebimas skirtumas yra nuo 8,2 iki 12. Taigi, galima teigti, kad naudojant deflokuliantą natrio tripolifosfatą skirtumas tarp pH verčių bandymo pradžioje ir pabaigoje, nepriklausomai nuo jo kiekio sudėtyje, yra nedidelis. Visos pH reikšmės svyruoja 10,4–12 intervale.



3.1 pav. Deflokuliantų natrio tripolifosfato ir Castament FS-20 skirtingo kiekio poveikis ugniai atsparaus rišiklio tešlos pH vertėms

Fig. 3.1. The influence of different ammount of deflocculant sodium tripolyphosphate and Castament FS-20 on pH of the refractory castable binder paste

Apibendrinant rezultatus, galima teigti, kad deflokulianto prigimtis (šarminė arba rūgštinė reakcija) turi įtakos tik tešlų pH pradinei vertei: šarminis deflokuliantas užtikrina pastovias pH vertes nepriklausomai nuo deflokulianto kiekio tešloje, o rūgštinis deflokuliantas didinant jo kiekį mažina pH vertes. Tačiau po 20 min. nuo bandymo pradžios, kai cemento jonai pereina į tirpalą (vykstant hidratacijos procesams), nepriklausomai nuo deflokulianto prigimties pH didėja.

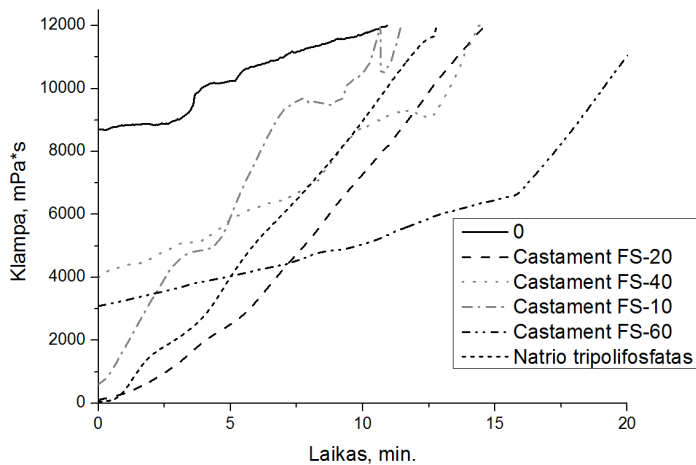
3.1.2. Poveikio ugniai atsparios rišamosios medžiagos klampai įvertinimas

Ugniai atsparios medžiagos klampa yra vienas iš pagrindinių parametru, kuris leidžia įvertinti preliminarų laiką, per kurį turi būti suformuotas gaminys. Gaminio formavimo laikas, įvertinus technologinius procesus, gali užtrukti iki 20–30 min.

Kai cementas reaguoja su vandeniu, vyksta hidratacija, dėl to tešla tirštėja ir, laikui begant pasiekus kritinę klampos reikšmę (12 000 mPa·s), tampa netinkama gaminių formavimui, todėl analizuojama, kaip kiekvienas iš deflokuliantų veikia ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešlos reologines savybes 20–30 min. laikotarpyje.

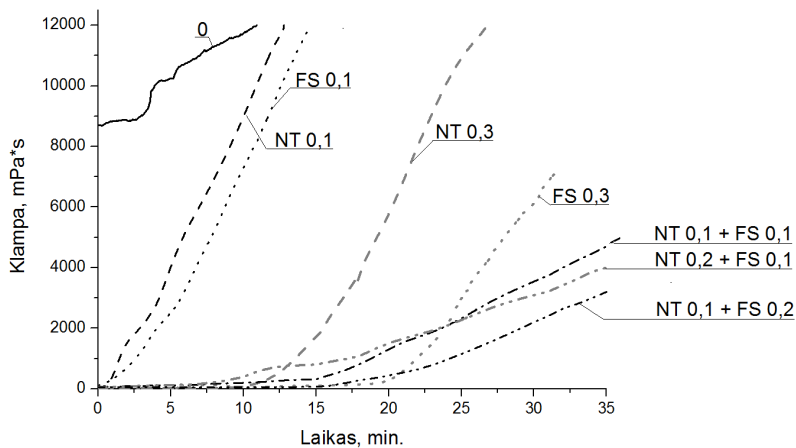
Siekiant nustatyti skirtingo tipo deflokuliantų poveikį ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešlos dinaminei klampai buvo atlikti kontrolinės tešlos be deflokulianto (pažymėta „0“) ir tešlų su Castament FS-10, Castament FS-20, Castament FS-40, Castament FS-60 ir natrio tripolifosfatu, kuriose buvo vienas deflokulianto kiekis, tyrimai.

Atlikus ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešlos su pavieniais deflokuliantais (iki 0,1 % nuo masės) (3.2 pav.) klampos tyrimus, nustatyta, kad esant mažam deflokulianto kiekiui geriausiomis savybėmis pasižymi deflokuliantai Castament FS-20 (FS), natrio tripolifosfatas (NT) ir Castament FS-60 (3.2 pav.). Padidinus pavienių deflokuliantų NT ir FS kiekį iki 0,3 % nuo masės, nustatyta, kad ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešlos su pavieniais deflokuliantais kritinę klampos reikšmę pasiekia greičiau nei kompozicinis deflokuliantas (3.3 pav.). Tyrimai parodė, kad tešlos su Castament FS-10, Castament FS-40 ir Castament FS-60, kaip ir kontrolinė tešla (0), iš karto po sumaišymo su vandeniu pasižymi aukšta klampa (kontrolinės tešlos klampa siekia 9000 mPa·s, o tešlų su minėtais deflokuliantais 3000–4000 mPa·s ribose). Tešlų su NT ir FS (Castament FS-20) priedais klampa tik po 5 min. nuo matavimo pradžios siekia 2000–3500 mPa·s. Kadangi renkantis kompozicinio deflokulianto komponentus pageidautini tokie deflokuliantai, kurie pasižymi didesniu pH skirtumu, be to, užtikrina žemas pradines klampos vertes (deflokulianto Castament FS-60 pradinė klampa sudaro apie 3000 mPa·s, o Castament FS-20 ir NT – iki 1000 mPa·s), matome, kad natrio tripolifosfatas ir Castament FS-20 labiausiai atitinka keliamus reikalavimus. Todėl, atliekant tolimesnius tyrimus, kompozicinio deflokulianto komponentais pasirinktas natrio tripolifosfatas ir Castament FS-20.



3.2 pav. Ugniai atsparaus rišiklio tešlos su skirtingais deflokuliantų tipais (PCE1, PCE2, PCE3 ir natrio tripolifosfatu) klamos tyrimai per 20 min.

Fig. 3.2. Viscosity of refractory castable binder paste with different types of deflocculant (PCE1, PCE2, PCE3 and sodium tripolyphosphate) during 20 min



3.3 pav. Ugniai atsparaus rišiklio tešlos su skirtingais deflokuliantų tipais klamos pokyčiai per 30 min. priklausimai nuo panaudoto deflokulianto tipo (natrio tripolifosfatas ar Castament FS-20) ir deflokuliantų santykio kompoziciniame deflokuliantu

Fig. 3.3. Viscosity of refractory castable binder paste with different types of deflocculant (sodium tripolyphosphate and Castament FS-20) depending on their different ratio in composite deflocculant

Palyginamieji (3.3 pav.) kompozicinio deflokulianto efektyvumo ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešloje tyrimai parodė, kad, nepriklausomai nuo natrio tripolifosfato ir Castament FS-20 santykio kompoziciniame deflokuliantu, tešlos klampa su kompoziciniu deflokuliantu yra 5–6 kartus mažesnė nei tešlų su pavieniais deflokuliantais. Šis skirtumas stebimas visas 25 min. tyrimų. Tai svarbūs rezultatai technologiniu požiūriu, kadangi tešlos klampa didėja dėl vykstančių hidratacijos procesų ir hidratų užuomazgų susidarymo. Deflokuliantų poveikis stabdo hidratacijos procesą ir tešlos klampa sumažėja.

NT kiekio didinimas kompoziciniame deflokuliantu didina tešlos klampą, o Castament FS-20 kiekio didinimas – mažina. Šios tendencijos gali būti paaiškintos tuo, kad vandenyje NT reaguoja su cemento mineralais (aukštesnės pH vertės) ir sudaro ploną reakcijos produktų plėvelę ant cemento dalelių paviršiaus, todėl cemento dalelių paviršiaus krūvis pasikeičia iš teigiamo į neigiamą ir dalelės atstumia viena kitą. Taip pat mažėja vandens adsorbcija. Tačiau šis efektas yra trumpalaikis, plėvelės nestabilios ir vanduo, patekdamas prie cemento dalelės paviršiaus, didina tešlos klampą. Castament FS-20, kuris yra polikarboksilatinių esterio polimeras, veikimo principas grindžiamas elektrostatinio cemento dalelių atstūmimu ir papildomu erdvinio atstūmimo efektu. Šis deflokuliantas pasižymi ilgesniu hidratacijos proceso stabdymo laiku (žemesnės pH vertės). Veikiant kompoziciniam deflokuliantui plastifikavimo poveikio trukmė ilgėja iki 35 min. Toks plastifikavimo trukmės pailgėjimas vyksta dėl to, kad susidariusi plėvelė (dėl NT poveikio) greitai suyra ir atsilaisvinęs cemento dalelių paviršius sureaguoja su Castament FS-20, taip užtikrindamas ilgesnį plastifikavimo poveikį. Atlikti tyrimai rodo, kad, naudojant kompozicinį deflokuliantą ir keičiant NT ar Castament FS-20 santykį, galima keisti ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešlos reologines savybes norima kryptimi.

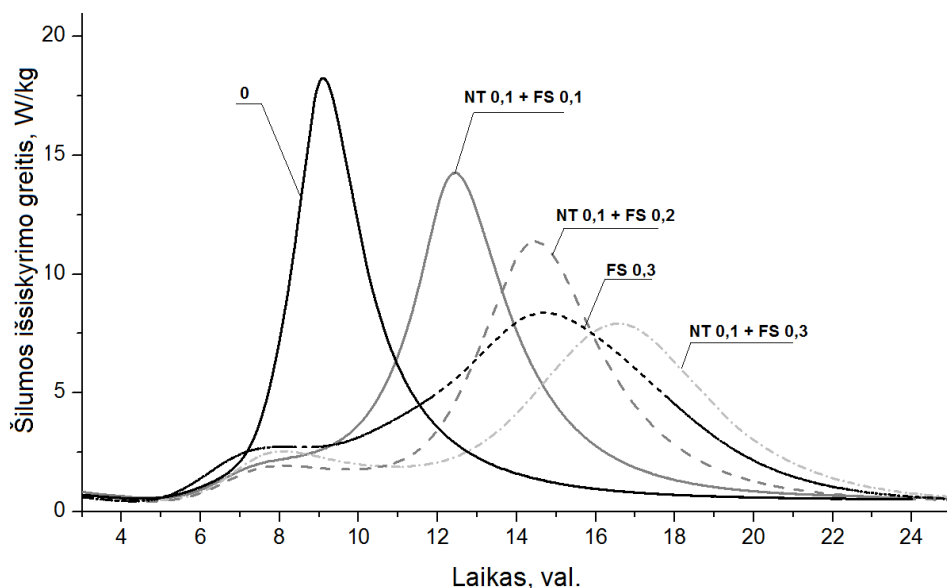
3.2. Skirtingų deflokuliantų poveikio ugniai atsparios rišamosios medžiagos hidratacijos procesui nustatymas

3.2.1. Kalorimetriniai ugniai atsparios rišamosios medžiagos savybių nustatymai

Kalorimetriniai ugniai atsparios rišamosios medžiagos tyrimai buvo atlikti tiriant kontrolinę sudėtį (0) be deflokuliantų, su pavieniais NT bei FS (kiekis 0,3 % sudėtyje) ir su kompoziciniu deflokuliantu, kuriame maksimalūs NT ir FS kiekiai buvo 0,3 %. Matome, kad kontroliniame bandinyje (3.4–3.5 pav.)

hidratacijos procesai vyksta greičiau. Pagrindinis šilumos išsiskyrimo efektas pasiekiamas po 9 val., o šilumos išsiskyrimo greitis jo metu siekia 17 W/kg.

Pavieniai deflokuliantai FS ir NT skirtingai veikia ugniai atsparios rišamosios medžiagos hidratacijos procesą – NT skatina hidratacijos greitį. Pagrindinis šilumos išsiskyrimo efektas pasiekiamas po 10 val. ir šilumos išsiskyrimo greitis jo metu siekia 17,5 W/kg, o FS, priešingai, lėtina pagrindinį šilumos išsiskyrimą. Šie tyrimai gerai koreliuoja su dinaminės klamos tyrimais. Pagrindinis šilumos išsiskyrimo efektas pasiekiamas po 15 val. – stebimas mažesnis šilumos išsiskyrimo greitis (7 W/kg), hidratacijos eiga pakinta ir stebimi 2 hidratacijos eigos etapai – nuo 5–9 val. ir 13–17 val.



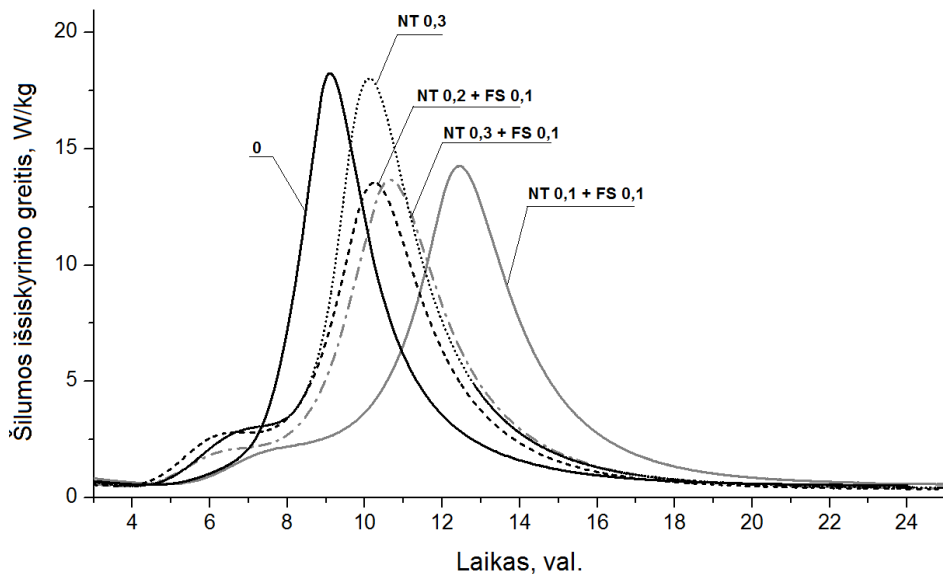
3.4 pav. Šilumos išsiskyrimo greitis ugniai atspariame rišiklyje priklausomai nuo deflokulianto tipo ir deflokuliantų santykio kompoziciniame deflokuliantė (vyrąuja FS)

Fig. 3.4. The heat release rate of the refractory castable binder according to the defloculant type and ratio in composite defloculant (FS dominates)

Kompozicinis deflokuliantas, sujungdamas skirtingų deflokuliantų savybes, leidžia reguliuoti hidratacijos procesą. FS kiekio didinimas (palyginus su NT 0,1+FS 0,1 sudėtimi) leidžia pagrindinį šilumos išsiskyrimo efektą pasiekti nuo 2,5 val. iki 4,5 val. vėliau ir šilumos išsiskyrimo greitis sumažėja nuo 14 W/kg iki 8 W/kg. Tačiau, palyginus su pavienio FS duomenimis, jo kiekio didinimas kompoziciniame deflokuliantė leidžia padidinti šilumos išsiskyrimą ir pagreitinoti pagrindinį šilumos išsiskyrimo efektą. NT kiekio didinimas kompozi-

ciniam deflokuliant (palyginus su NT 0,1+FS 0,1 sudėtimi) leidžia pagrindinį šilumos išsiskyrimo efektą pasiekti 2–2,5 val. greičiau, o šilumos išsiskyrimo greitis tik truputį mažėja. Palyginus su pavienio NT šilumos išsiskyrimo greičio duomenimis (18 W/kg), jo kiekio didinimas kompoziciniame deflokuliant mažina šilumos išsiskyrimo greitį iki 14 W/kg.

Atkreipiamas dėmesys, kad NT kiekio didinimas kompoziciniame deflokuliant praktiškai neturi įtakos pagrindiniam šilumos išsiskyrimo efektui, tačiau mažina šilumos išsiskyrimo greitį. Tokias tendencijas galima paaiškinti skirtingais deflokuliantų veikimo mechanizmais. Vandens tirpale NT sudaro plėvelę aplink cemento dalelę ir dalelių paviršius pakeičia krūvį (Goberis *et al.* 2005). Susidarius dvigubam elektriniam sluoksniui ant cemento dalelių paviršiaus, mažėja vandens absorbcija ir, toliau yrant nestabiliems cemento mineralų ir NT junginiams, cemento paviršius atsilaisvina ir pradeda sąveikauti su FS.



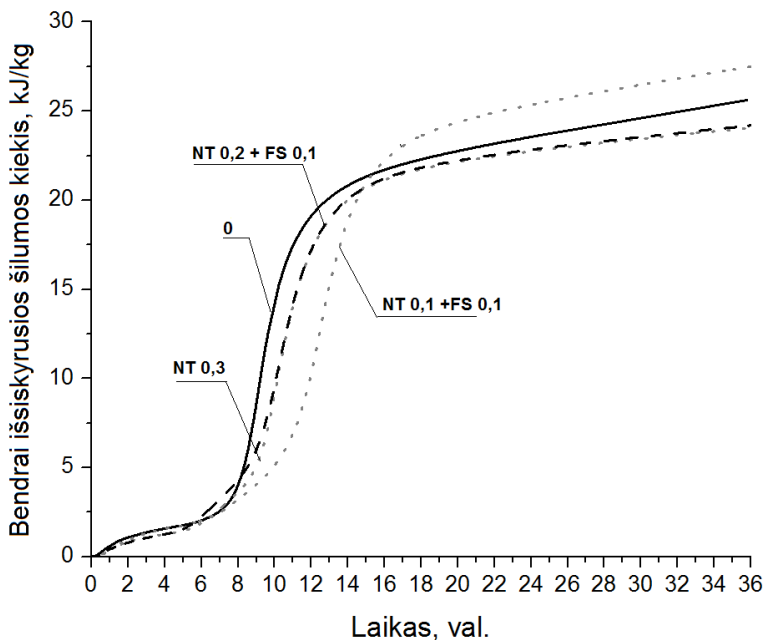
3.5 pav. Šilumos išsiskyrimo greitis ugniai atspariame rišiklyje priklausomai nuo deflokulianto tipo ir deflokuliantų santykio kompoziciniame deflokuliant (vyrauja NT)

Fig. 3.5. The heat release rate of the refractory castable matrix according to the deflocculant type and ratio in composite deflocculant (NT dominates)

Bendra hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kalorimetrijos kreivių analizė rodo (3.6–3.7 pav.), kad anksčiau pastebėtos tendencijos pasitvirtina – kompoziciniame deflokuliant didinant NT kiekį išsiskyrusios šilumos kiekis mažėja. Palyginus tarpusavyje pavienių NT ir FS išsiskyrusios šilumos kiekius ugniai

atsparioje rišamoje medžiagoje, matyti, kad su pavieniu NT išsiskyrusios šilumos kiekis sudaro 23 W/kg, su pavieniu Castament FS-20 – 29 W/kg. Kontroliniame bandinyje išsiskyrusios šilumos kiekis sudaro 25 W/kg.

Todėl galima teigti, kad, nors FS užlaiko pagrindinį šilumos išsiskyrimo efektą, bendras hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kiekis yra didesnis nei kontroliniame bandinyje ir ženkliai skiriasi nuo šilumos kiekio, išsiskyrusio bandinyje su NT.



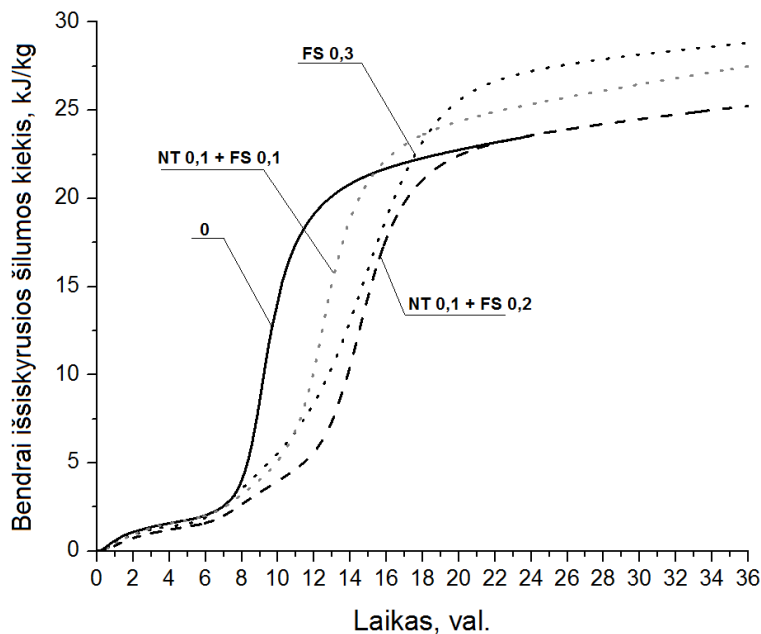
3.6 pav. Ugniai atspariame rišiklyje hidratacijos metu bendrai išsiskyrusios šilumos kiekis priklausomai nuo deflokulianto tipo ir deflokuliantų santykio kompoziciniame deflokuliantė (vyrąja NT)

Fig. 3.6 The heat release rate in refractory castable matrix during hydration according to the deflocculant type and deflocculant ratio in composite deflocculant (NT dominates)

Tyrimai rodo (3.6–3.7 pav.), kad NT arba Castament FS-20 kiekio didinimas kompoziciniame deflokuliantė mažina išsiskyrusios šilumos kiekį – sudėtyje (NT 0,1+FS 0,1) išsiskyrusios šilumos kiekis sudaro 27 kJ/kg, sudėtyje (NT 0,2 +FS 0,1) – 23 kJ/kg, o sudėtyje (NT 0,1+ FS 0,2) – 25 kJ/kg.

Dviejų deflokuliantų kompozicija leidžia reguliuoti hidratacijos procesą reikiama kryptimi – NT kiekio didinimas leidžia pagreitinti šilumos išsiskyrimo maksimumą, tai yra pagreitinti hidratacijos procesą.

Gauti rezultatai patvirtina dinaminės klamos tyrimų rezultatus ir rodo, kad kompoziciniame deflokuliantė, keičiant santykį tarp deflokuliantų, galima koreguoti išsiskiriančios šilumos greitį, išsiskiriančios šilumos kiekį ir dinaminės klamos parametrus. Todėl galima teigti, kad kompozicinis deflokuliantas turi įtakos hidratacijos procesui ir gali būti naudojamas jo koregavimui.

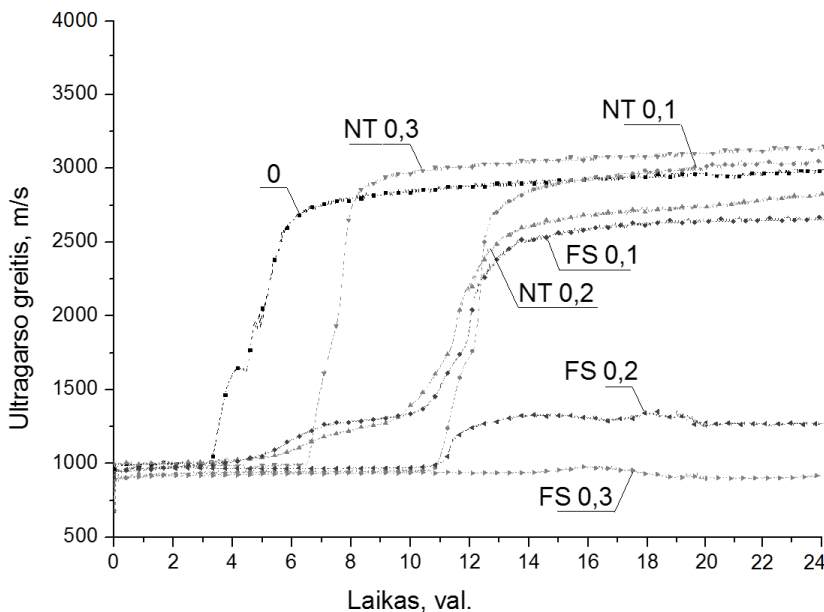


3.7 pav. Ugniai atspariame rišiklyje hidratacijos metu bendrai išsiskyrusios šilumos kiekis priklausomai nuo deflokulianto tipo ir deflokuliantų santykio kompoziciniame deflokuliantė (vyrauja FS)

Fig. 3.7. The heat release rate in refractory castable matrix during hydration according to the deflocculant type and deflocculant ratio in composite deflocculant (FS dominates)

3.2.2. Ugniai atsparios rišamosios medžiagos savybių ultragarsu nustatymas

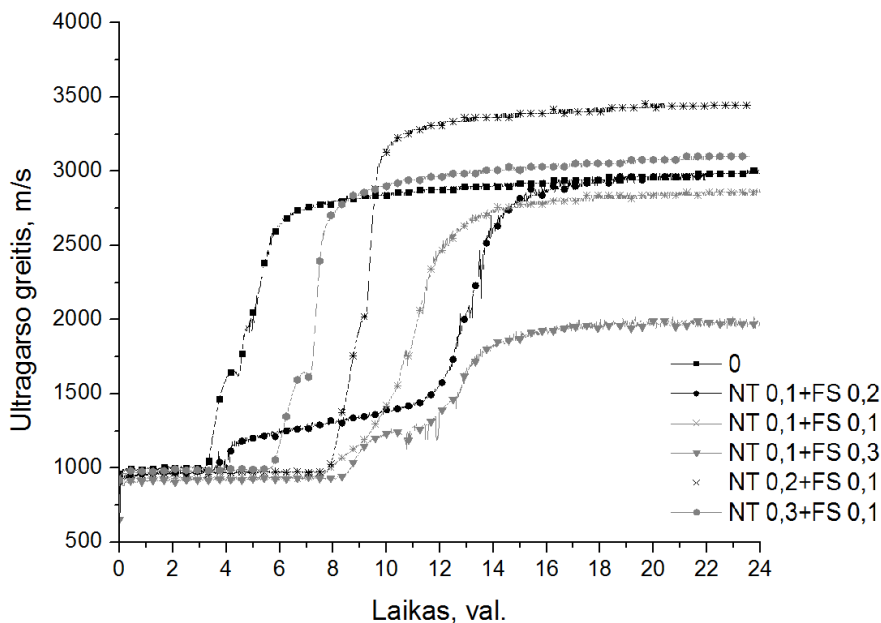
Analogiškai tendencijoms, pastebėtoms kalorimetrinių tyrimų metu, tiriamų bandinių struktūros susidarymo procesas kietinimo metu atspindi deflokulianto lėtinantį arba greitinantį poveikį tiriamoms teslų sudėtimis. Ultragarasiniai ugniai atsparios rišamosios medžiagos teslos tyrimai buvo atlikti su kontroline sudėtimi (0) be deflokuliantų priedo, su pavieniais NT bei FS (kiekis 0,1 % ir 0,3 %) (3.8 pav.) ir su kompoziciniais deflokuliantais, kuriuose maksimalus NT ir FS suminis kiekis neviršija 0,4 % (3.9 pav.).



3.8 pav. Struktūros susidarymas ugniai atsparaus rišiklio tešloje priklausomai nuo deflokulianto tipo

Fig. 3.8. Structure formation in refractory castable matrix according to deflocculant type

Ultragarso tyrimų rezultatai (3.8–3.9 pav.) papildė aukščiau aprašytus kalorimetrijos tyrimo rezultatus ir rodo, kad, palyginus su kontroliniu bandiniu, kaip pavienis NT, taip ir pavienis FS lėtina struktūros susidarymą; UIG didėja lėčiau. Tačiau deflokulianto NT kiekio didinimas nuo 0,1 % iki 0,3 % ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešlos sudėtyje pagreitina rišimosi ir struktūros susidarymo procesus 4–5 val. ir UIG bandinyje didėja, kai tuo metu FS kiekio didinimas nuo 0,1 % iki 0,3 % šiuos procesus lėtina mažiausiai 8–10 val., o UIG mažėja 2–2,5 karto. Gali būti, kad NT kiekio didinimas nuo 0,1 % iki 0,3 % leidžia susidaryti didesniai kristalizacijos užuomazgos centrų kiekiui, kai pradiniam periode ant cemento dalelių paviršiaus suyra kristalizacijos produktų plėvelė. Šie kristalizacijos centrai skatina greitesnę struktūros išsivystymą. Matyti, kad praėjus 24 val. UIG bandiniuose su 0,3 % FS nekinta. Tai patvirtina, kad didesnis FS kiekis dėl savo rūgštinių ir sferinių savybių ilgam laikui tešloje sustabdo rišimosi pradžią ir hidratacijos procesą.



3.9 pav. Struktūros susidarymas ugniai atsparaus rišiklio tešloje priklausomai nuo deflokulianto tipo ir deflokuliantų santykio kompoziciniame deflokuliantė

Fig. 3.9. Structure formation in refractory castable matrix according to deflocculant type and ratio of different types of deflocculant in composite deflocculant

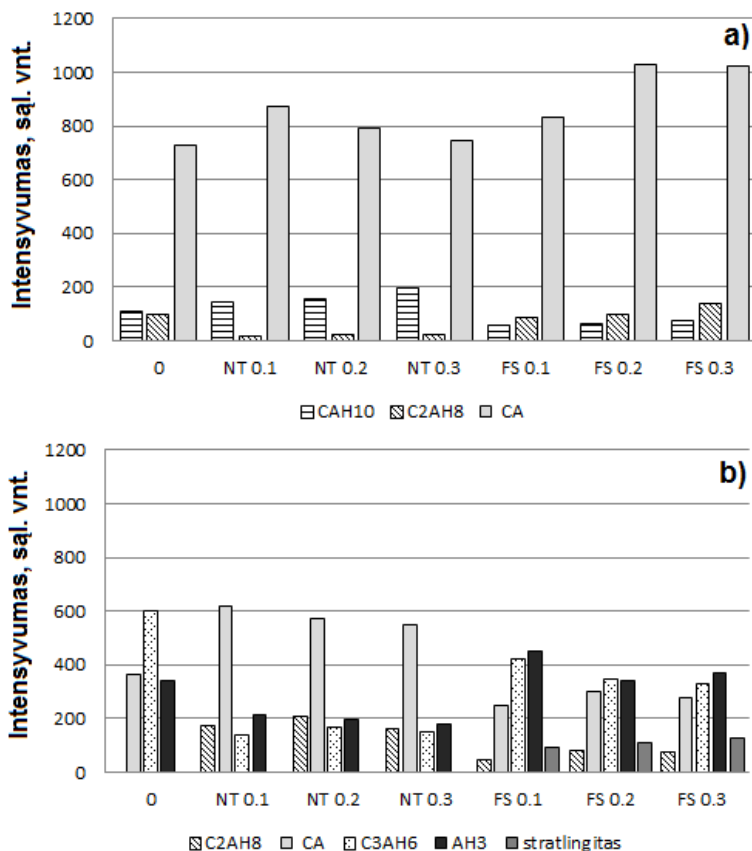
Iš 3.9 paveiksle pateiktų rezultatų matyti, kad NT kiekio didinimas kompoziciniame deflokuliantė skatina greitesnį rišimąsi ir struktūros susidarymą, o FS didinimas, atvirkščiai, lėtina. Šios UIG tendencijos yra analogiškos klampos tyrimų tendencijoms bei kalorimetrijos tyrimo metu nustatytoms tendencijoms. Didinant FS kiekį kompoziciniame deflokuliantė, pastebimas lėtesnis struktūros susidarymas ir išsiskyrusios šilumos kiekio sumažėjimas. Didinant NT kiekį, pastebimas greitesnis struktūros susidarymas ir greitesnis šilumos išsiskyrimas.

3.3. Terminio apdorojimo poveikio ugniai atspariai rišamajai medžiagai įvertinimas

3.3.1. Poveikio su pavieniais deflokuliantais įvertinimas

Sukietintos 20 °C temperatūroje ugniai atsparioje rišamoje medžiagoje (be priedų) (3.10 pav., a) aptinkami mineralai CA, CAH₁₀ ir C₂AH₈. Bandiniuose su NT priedu (3.10 pav., a) be mineralo CA aptinkamas CAH₁₀ ir nežymus kiekis

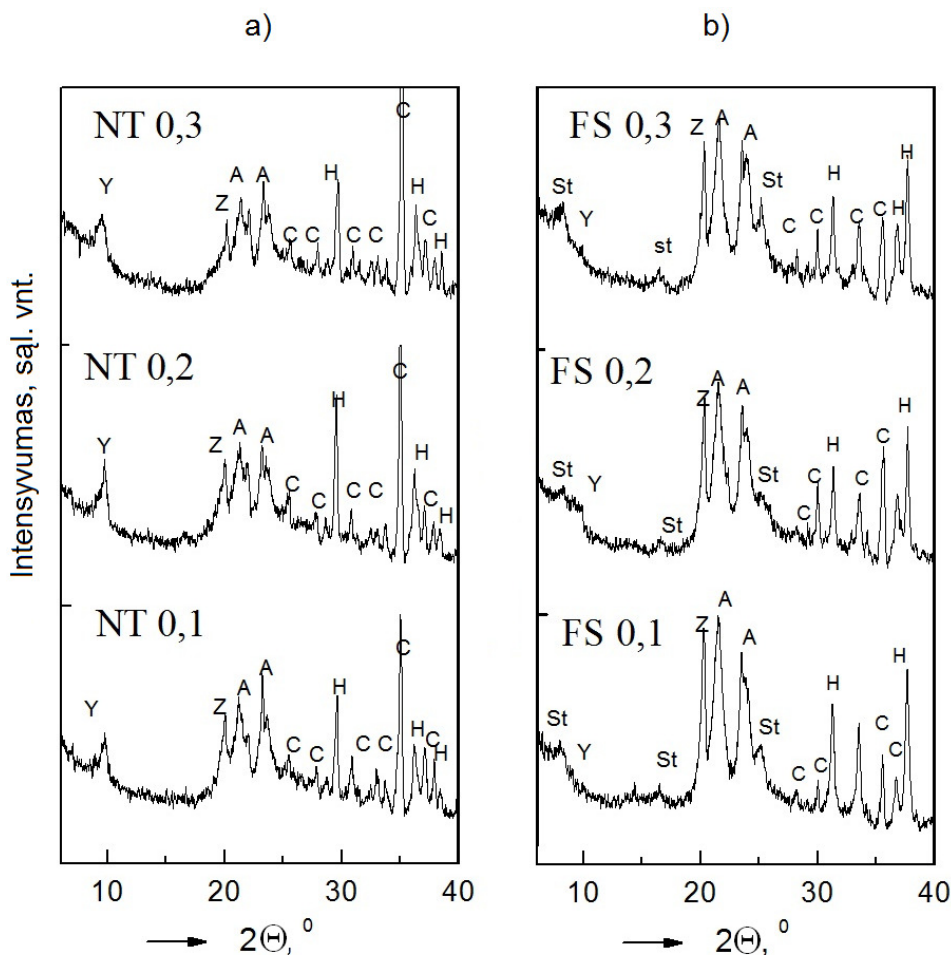
C_2AH_8 . NT kiekio didinimas bandinyje didina CAH_{10} kiekį ir mažina CA. Bandiniuose su FS (3.10 pav., a) aptinkami mineralai CA, CAH_{10} , C_2AH_8 bei amorfinė fazė. Didinant FS kiekį, bandiniuose lieka daugiau nesureagavusio CA, tačiau aptinkama daugiau C_2AH_8 , kurio kiekis didinant FS didėja. Kuo didesnis FS kiekis bandinyje, tuo mažiau susidaro CAH_{10} . Tokie skirtumai hidratacijos produktų susidarymo eigoje gali būti paaiškinami skirtingomis deflokuliantų pH vertėmis; NT užtikrina šarminę reakciją, skatinančią hidrataciją, o FS – rūgštinę, lėtinančią hidratacijos procesą.



3.10 pav. Aprašomo mineralo pagrindinio difrakcinio maksimumo smailės intensyvumo priklausomybė nuo NT ir FS kiekio bandinyje ir apdorojimo temperatūros (a) 20 °C, (b) 60 °C

Fig. 3.10. Dependence of the main diffraction peak of the mineral peak intensity on the amount of NT and FS in the sample and on the temperature (a) 20 °C, (b) 60 °C

Po bandinių terminio apdorojimo 60 °C temperatūroje (3.10 pav., b) CAH_{10} neaptinkamas nė viename iš bandinių; stebimas CA mažėjimas ir mineralų C_3AH_6 bei AH_3 susidarymas. Bandiniuose su NT (3.10 pav., b) šalia minėtų mineralų stebima intensyvi hidratacijos produkto C_2AH_8 kristalizacija.

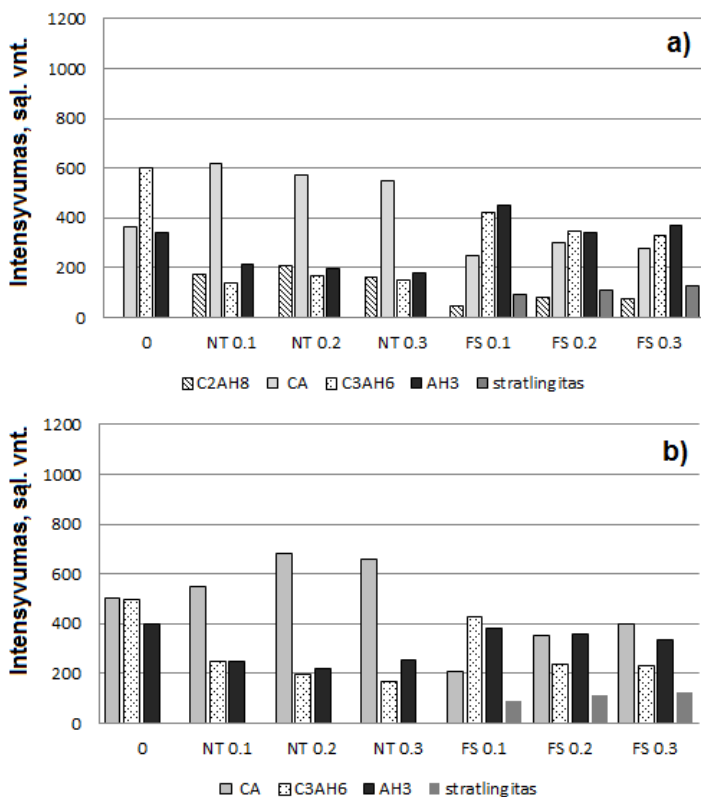


3.11 pav. Bandinių su skirtingais (a) NT ir (b) FS kiekiais rentgenogramos po apdorojimo 60 °C temperatūroje, kur C – CA, H – CA_2 , Y – C_2AH_8 , A – AH_3 , Z – C_3AH_6 , St – C_2ASH_8

Fig. 3.11. X – rays of samples with different deflocculant amount and types ((a)NT, (b) FS) after treatment at 60 °C, when C – CA, H – CA_2 , Y – C_2AH_8 , A – AH_3 , Z – C_3AH_6 , St – C_2ASH_8

Bandiniuose su FS C_3AH_6 ir AH_3 susidarymas vyksta aktyviau, nei bandiniuose su NT. Be to, aptiktas cemento ir SiO_2 mikrodulkių reakcijos produktas mineralas stratlingitas (C_2ASH_8), kurio susidarymą aukštesnėje nei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje patvirtina tyrimų (Monsen *et al.* 1984; Fu *et al.* 1995) duomenys. Bandiniuose su FS deflokuliantu (3.10 pav., b ir 3.11 pav.) vykstantis C_2AH_8 mažėjimas ir C_2ASH_8 susidarymas yra neatsitiktinis. Bandiniuose su FS priedu C_2AH_8 yra pagrindinis hidratacijos produktas, kuris sudaro galimybę ateityje susidaryti C_2ASH_8 .

Nagrinėjamoje $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje bendras hidratų kiekis bandiniuose su deflokuliantu FS yra ženkliai didesnis, nei bandiniuose su NT. Tikėtina, kad šiomis sąlygomis FS pastebimai spartina hidratacijos ir konversijos procesus.



3.12 pav. Aprašomo mineralo pagrindinio difrakcinio maksimumo smailės intensyvumo priklausomybė nuo NT ir FS kiekio bandinyje ir apdorojimo temperatūros (a) $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $110\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 3.12. Dependence of the main diffraction peak of the mineral peak intensity on the amount of NT and FS in the sample and the temperature (a) $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $110\text{ }^{\circ}\text{C}$

Po bandinių terminio apdorojimo 80 °C temperatūroje (3.12 pav., a) visoje sudėtyse mineralas C_2AH_8 neaptinkamas. Taip pat stebimas kiekybinis santykių pokytis tarp CA, C_3AH_6 ir AH_3 , kuriam turi įtakos dehidratacijos ir konversijos procesai. CA ir hidratų santykis bandiniuose su deflokuliantu FS (3.12 pav., b) sudaro apytiksliai 1:2, o bandiniuose su NT 3:2. Tai reiškia, kad bandiniai su NT yra tankesnės struktūros. Bandiniuose su FS vis dar randamas C_2ASH_8 .

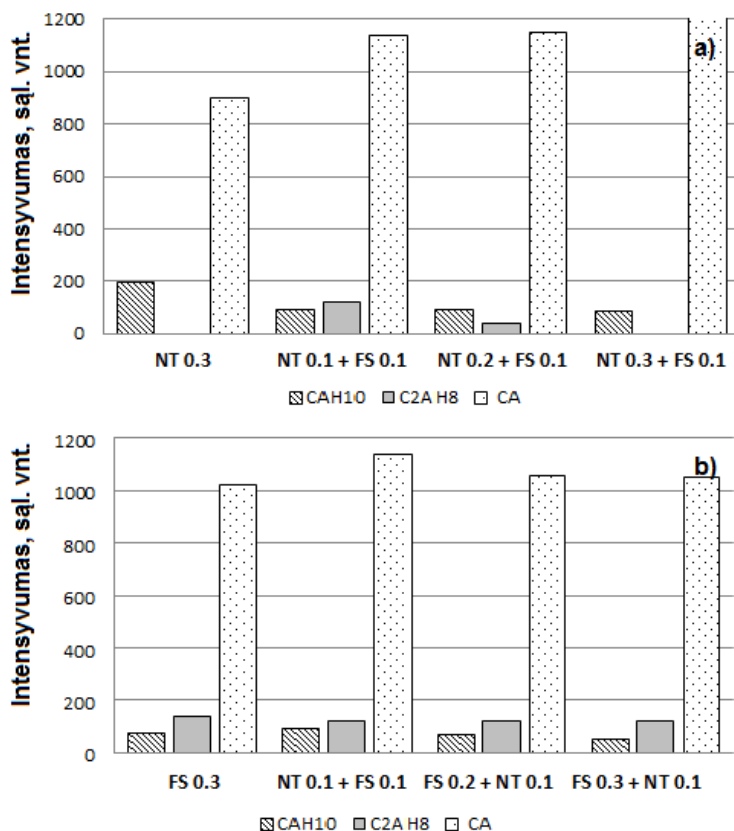
Po bandinių terminio apdorojimo 110 °C temperatūroje (3.12 pav., b) vyksta hidratų mažėjimo procesas, rentgenogramose vyrauja CA (ypač bandiniuose su deflokuliantu FS), C_2ASH_8 neaptinkamas. Tai patvirtina ir (Bentsen *et al.* 1990) tyrimai. Iš pagrindinių hidratacijos produktų išlieka AH_3 . Bandiniuose su NT deflokuliantu išlieka hidratacijos produktai C_3AH_6 ir AH_3 . Šis santykis reiškia, kad bandiniai išlieka tankesnės struktūros.

3.3.2. Poveikio su kompoziciniu deflokuliantu įvertinimas

Tyrimų metu palyginimui naudoti bandiniai su pavieniais deflokuliantais NT ir FS, kurių kiekis nuo sausos masės sudarė 0,1–0,3 %. Taip siekta nustatyti poveikį bandinio savybėms, turint vienodus deflokulianto kiekius, kadangi kompoziciniame deflokuliantu abiejų deflokuliantų suma sudaro 0,2–0,4 %.

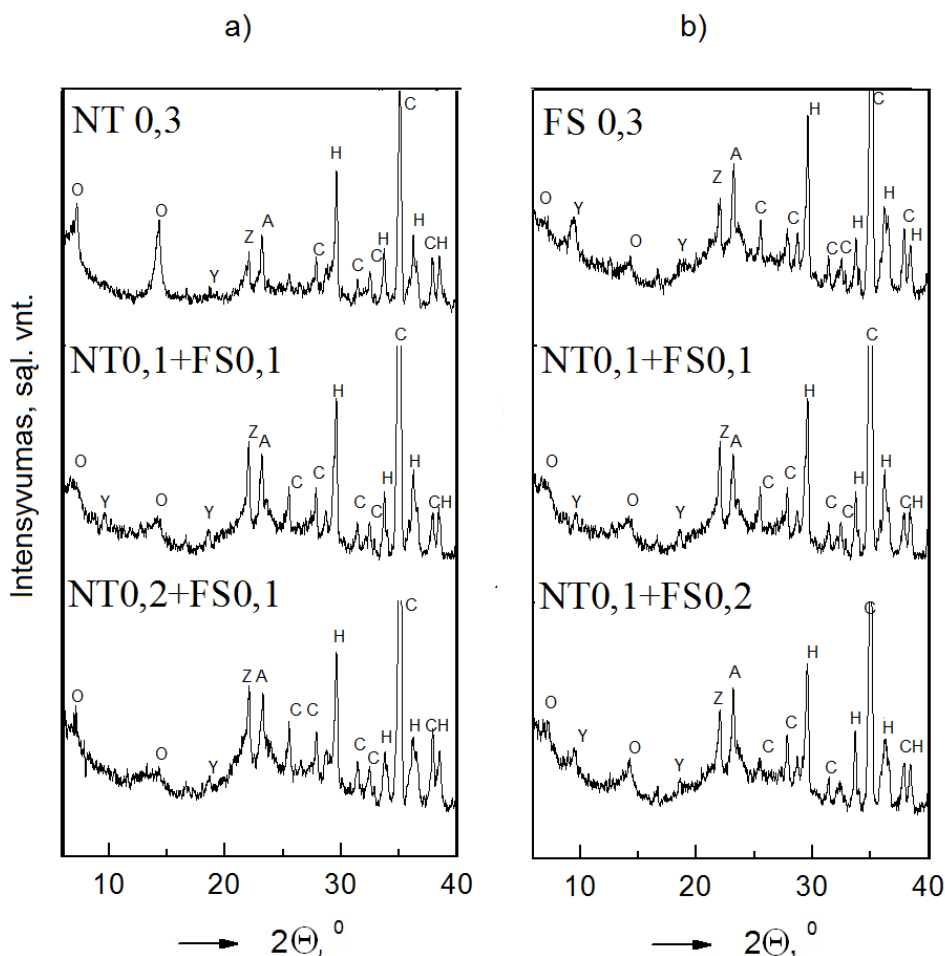
Bandiniuose su priedu NT ir FS, sukietintuose 20 °C temperatūroje, kaip jau anksčiau buvo nustatyta, susidaro CA, CAH_{10} ir C_2AH_8 mineralai. Tendencijos aiškiai parodo, kad bandiniuose su deflokuliantu NT vyrauja CAH_{10} , o bandiniuose su FS – C_2AH_8 .

Bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu (3.13–3.14 pav.) susidaro CAH_{10} ir nedidelis kiekis C_2AH_8 . NT kiekio didinimas kompozicinio deflokulianto bandiniuose stabdo CA hidrataciją, C_2AH_8 susidaro mažiau. FS kiekio didinimas atitinkamai skatina C_2AH_8 susidarymą, o CAH_{10} susidaro mažiau. Todėl galima teigti, kad bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu NT kiekio didinimas mažina C_2AH_8 susidarymą, o FS kiekio didinimas veikia priešingai. Gali būti, kad tam turi įtakos tai, kad, didinant kiekvieno iš deflokuliantų kiekį, jų poveikis hidratacijos procesui ir produktams didėja. Sudėtyje vyraujant NT deflokuliantui, vandens molekulės rišamosios medžiagos tešloje greičiau pasiekia cemento paviršių (nuosėdos greitai suyra) ir susidaro CAH_{10} . Kai sudėtyje vyrauja FS, cemento paviršius išlieka nepasiekiamas ilgiau; vandens molekulėms reikia daugiau laiko pasiekti cementą, todėl dėl vandens trūkumo susidaro C_2AH_8 mineralas.



3.13 pav. Aprašomo mineralo pagrindinio difrakcinio maksimumo smailės intensyvumo priklausomybė bandinyje su kompoziciniu deflokuliantu ir pavieniais NT ir FS deflokuliantais po apdorojimo 20 °C temperatūroje, vyraujant bandinyje (a) NT ir (b) FS

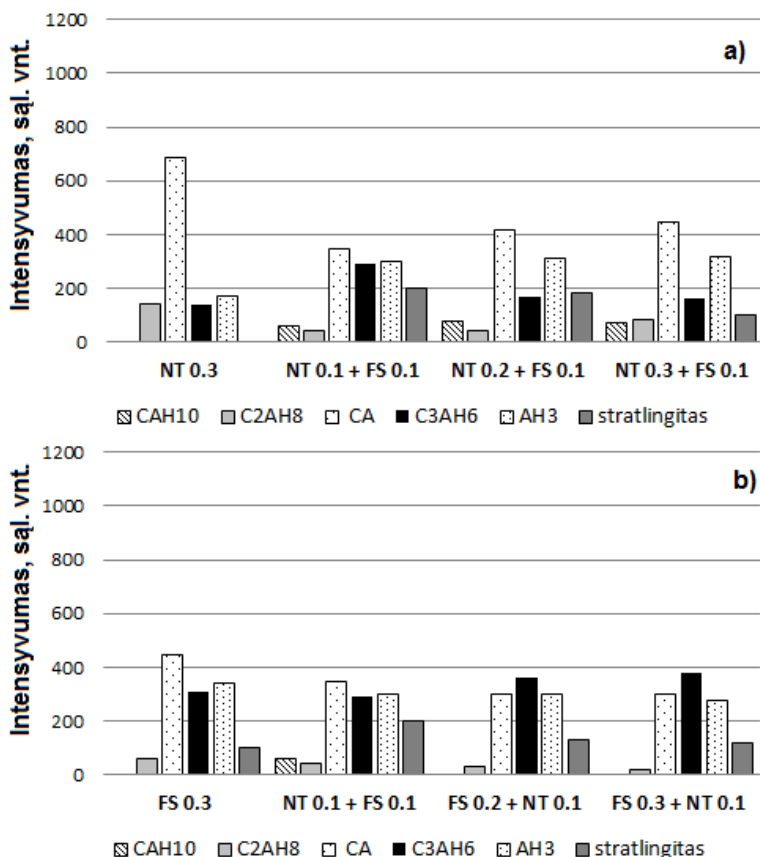
Fig. 3.13. Dependence of the main diffraction peak of the mineral peak intensity in the sample with composite deflocculant and with prevailing single NT (a) and FS (b) after treatment at 20 °C



3.14 pav. Bandinių su kompoziciniu deflokuliantu ir pavieniais NT ir FS deflokuliantais po apdorojimo 20 °C temperatūroje rentgenogramos (a) vyraujant bandinyje NT, (b) vyraujant bandinyje FS, kur C – CA, H – CA₂, Y – C₂AH₈, O – CAH₁₀

Fig. 3.14. X-rays of samples with composite deflocculant and with different amount and types of deflocculant (NT (a), FS (b)) after treatment at 20 °C, where C – CA, H- CA₂, Y – C₂AH₈, O – CAH₁₀

Po bandinių terminio apdorojimo 60 °C temperatūroje (3.15 pav.) visose sudėtyse pastebimai mažėja CA, bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu šalia C₂AH₈, C₃AH₆, AH₃ ir C₂ASH₈ stebimas CAH₁₀ susidarymas.

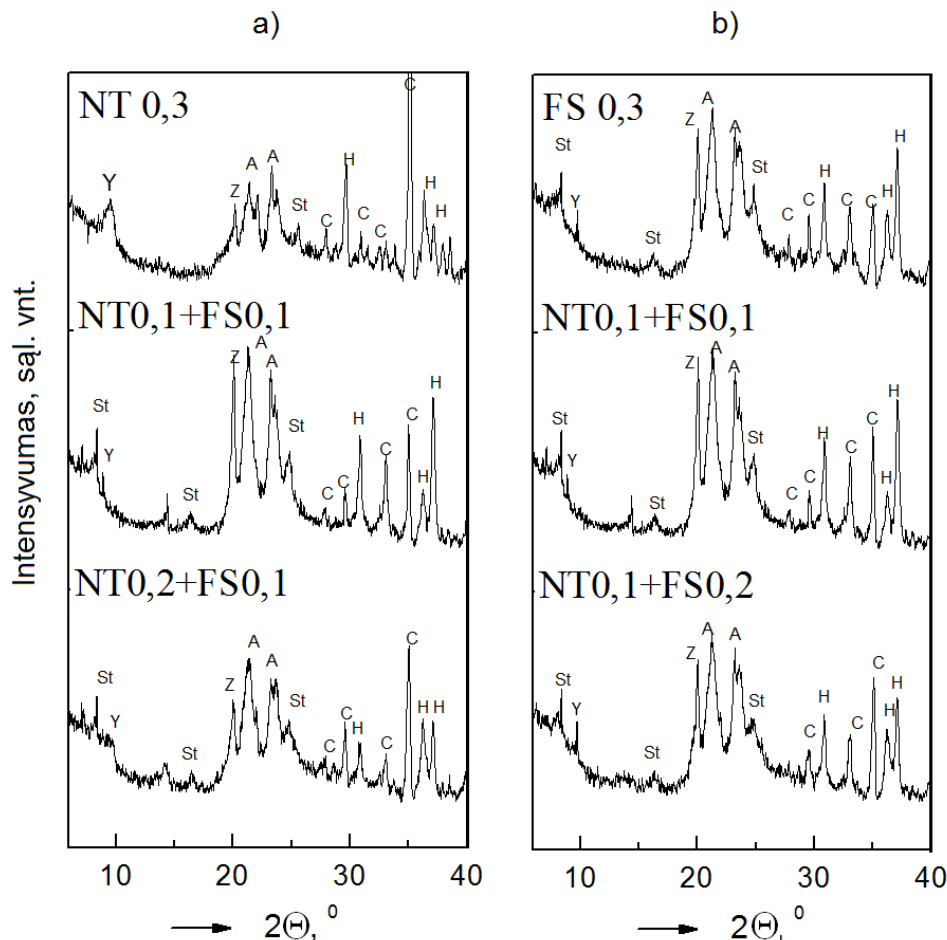


3.15 pav. Aprašomo mineralo pagrindinio difrakcinio maksimumo smailės intensyvumo priklausomybė bandinyje su kompoziciniu deflokuliantu ir pavieniais NT ir FS deflokuliantais po apdorojimo 60 °C temperatūroje vyraujant bandinyje (a) NT ir (b) FS

Fig. 3.15. Dependence of the main diffraction peak of the mineral peak intensity in the sample with composite deflocculant and with prevailing single NT (a) and FS (b) after treatment at 60 °C

Didinant FS kiekį bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu stebima tokia tendencija – CAH_{10} ir C_2AH_8 susidaro nedaug, vyrauja C_3AH_6 ir AH_3 , o C_2ASH_8 kiekis mažėja. Didinant NT kiekį bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu, didėja AH_3 kiekis, o C_3AH_6 ir C_2ASH_8 kiekis mažėja. Reikia pažymėti, kad C_3AH_6 ir C_2ASH_8 intensyviau susidaro bandiniuose, kur vyrauja FS. Didinant NT sudėtyje, C_3AH_6 ir AH_3 santykis keičiasi nuo 1:1 iki 1:2, o tai įrodo

tankesnės struktūros susidarymą. Didinant FS kiekį sudėtyje, C_3AH_6 ir AH_3 santykio pokyčiai nedideli – nuo 1:1 iki 1:0,7.



3.16 pav. Bandinių su kompoziciniu deflokuliantu ir pavieniais NT ir FS deflokuliantais po apdorojimo 60 °C temperatūroje rentgenogramos (a) vyraujant bandinyje FS,

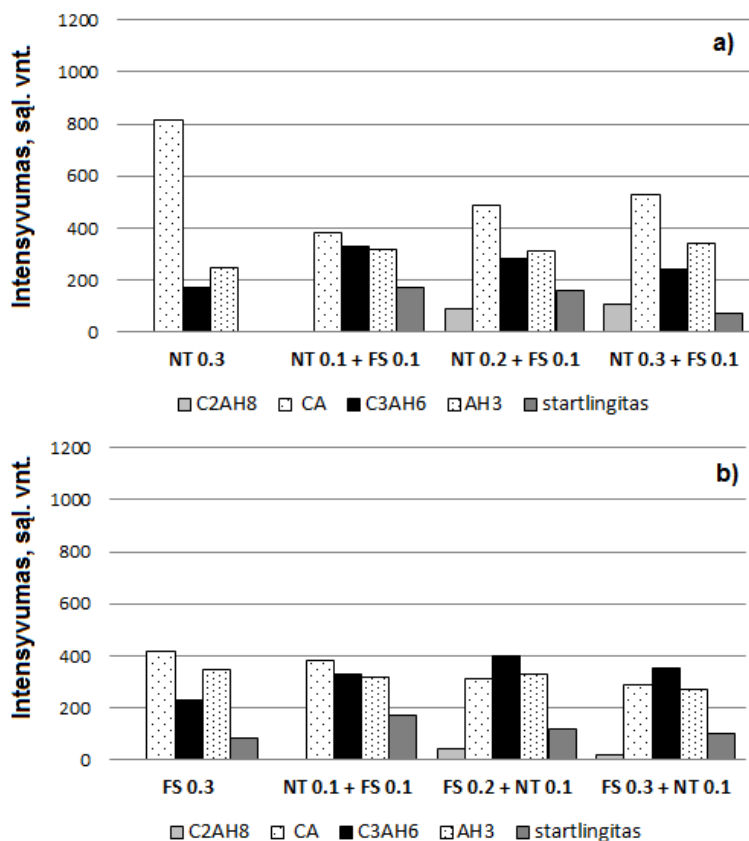
(b) vyraujant bandinyje NT, kur C – CA, H – CA_2 , Y – C_2AH_8 , O – CAH_{10}

Fig. 3.16. X-rays of samples with composite deflocculant and with different amount and type of deflocculant (NT (a), FS (b)) after treatment at 60 °C, where C – CA, H – CA_2 , Y – C_2AH_8 , O – CAH_{10}

Po bandinių terminio apdorojimo 80 °C temperatūroje (3.17–3.18 pav.) C_2AH_8 aptinkamas tik bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu (NT ir FS santykiu 2:1). Be to, didesni šio hidratacijos produkto kiekiai stebimi bandini-

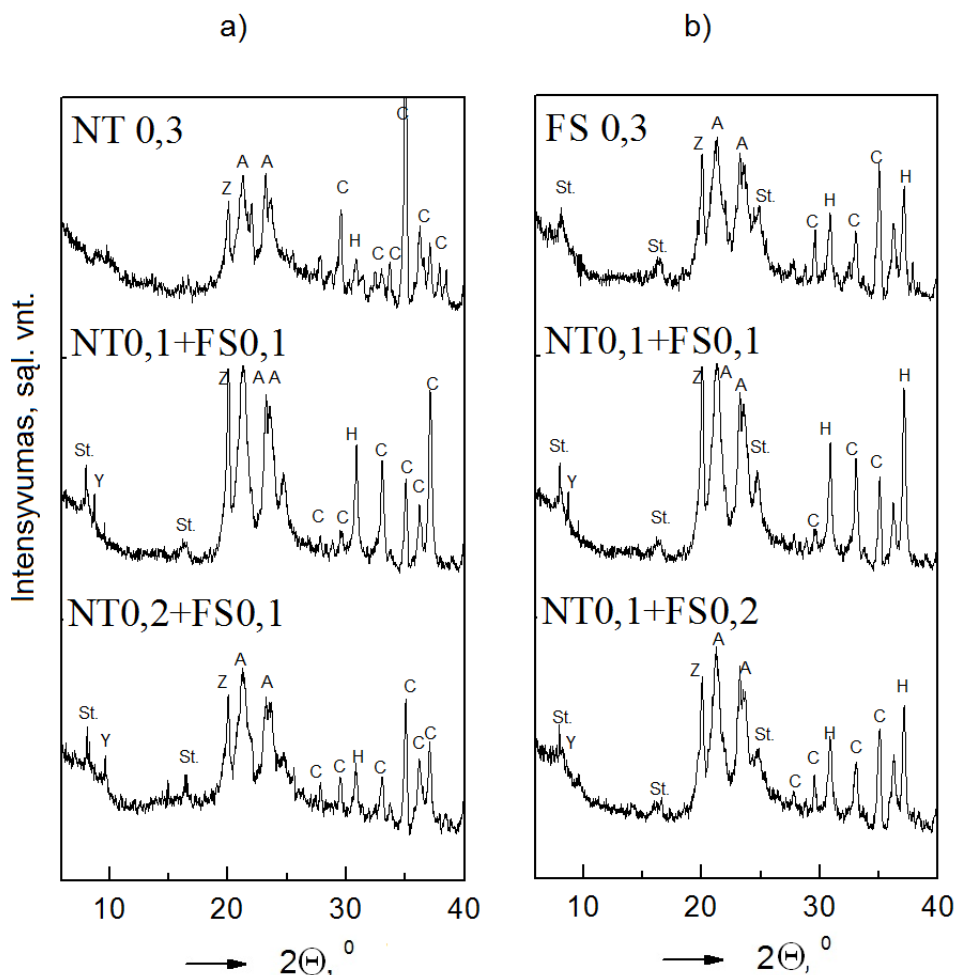
uose, kuriuose vyrauja NT; C_2ASH_8 kiekis mažėja. Tai patvirtina prielaidą, kad bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu hidratacija vyksta kitokiu tempu; lėčiau susidaro hidratai. Kompozicinio deflokulianto poveikis ugniai atsparaus betono rišiklio matricos karkaso susidarymui yra reikšmingesnis, lyginant su bandiniais, kur buvo naudojami pavieniai deflokuliantai.

Po apdorojimo $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje hidratacijos produktų kiekis mažėja, ypač bandiniuose, kuriuose vyrauja FS. Didžiausi hidratų kiekiai stebimi bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu (NT ir FS yra 1:1 ir 2:1), kuriuose dar aptinkamas C_2ASH_8 .



3.17 pav. Aprašomo mineralo pagrindinio difrakcinio maksimumo smailės intensyvumo priklausomybė bandinyje su kompoziciniu deflokuliantu ir pavieniais NT ir FS deflokuliantais po apdorojimo $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje vyraujant bandinyje (a) NT ir (b) FS

Fig. 3.17. Dependence of the main diffraction peak of the mineral peak intensity in the sample with composite deflocculant and with prevailing single NT (a) and FS (b) after treatment at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$



3.18 pav. Bandinių su kompoziciniu deflokuliantu ir pavieniais NT ir FS deflokuliantais po apdorojimo 80 °C temperatūroje rentgenogramos (a) vyraujant bandinyje FS, (b) vyraujant bandinyje NT, kur C – CA, H – CA₂, Y – C₂AH₈, O – CAH₁₀

Fig. 3.18. X-rays of samples with composite defloculant and with different amount and types of defloculant (prevailing NT (a), prevailing FS (b)) after treatment at 80 °C, where C – CA, H – CA₂, Y – C₂AH₈, O – CAH₁₀

Apibendrinant rezultatus galima teigti, kad kompozicinis deflokuliantas pailgina šilumos išsiskyrimą ir lėtina struktūros susidarymą, užtikrinant, priklausomai nuo Castament FS-20 ir natrio tripolifosfato santykio, hidratų CAH₁₀ arba C₂AH₈ vyravimą sukietėjusio 20 °C temperatūroje rišiklio akmenyje. Vyraujant

natrio tripolifosfatui kompoziciniame deflokuliantu, daugiausia susidaro CAH_{10} , vyraujant Castament FS-20 daugiau susidaro C_2AH_8 . Nustatyta, kad Castament FS-20 iki 60 %, o natrio tripolifosfatas iki 10 % pailgina šilumos išsiskyrimo tešloje laiką, lyginant su kontroliniais bandiniais be deflokulianto, atitinkamai mažindami šilumos išsiskyrimą ir lėtindami struktūros susidarymą, taip užtikrinant hidrato CAH_{10} vyravimą bandiniuose su natrio tripolifosfatu ir C_2AH_8 bandiniuose su Castament FS-20.

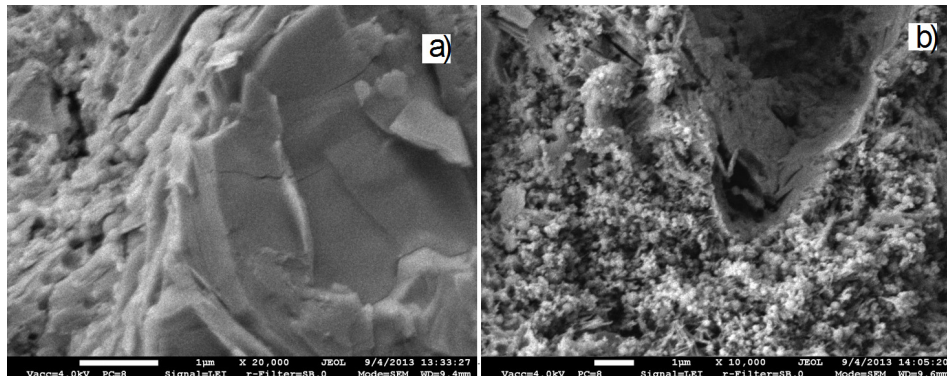
Kompozicinis deflokuliantas modifikuoja rišiklio akmens struktūrą terminio apdorojimo metu 60–110 °C temperatūroje – schematiškai tai vyksta taip: CAH_{10} lėtai virsta į C_2AH_8 , o C_2AH_8 po tam tikro laiko į stratlingitą. Po apdorojimo 110 °C temperatūroje C_3AH_6 ir AH_3 santykis kinta nuo 1:1 iki 1:2. Castament FS-20 didinimas kompoziciniame deflokuliantu spartina pradinio C_2AH_8 virsmą į stratlingitą 60 °C temperatūroje. Po apdorojimo 110 °C temperatūroje C_3AH_6 ir AH_3 santykis kinta nuo 1:1 iki 1:0,7. Kiekvienas iš deflokuliantų papildoma kito veikimą – vyksta „pilnesnė“ hidratacija (su sąlyga, kad deflokuliantų santykis yra ne didesnis kaip 2:1), susidaro mineralai, kurie stiprina matricos karkaso stabilumą ir tiesiogiai turi įtakos galutinio produkto (ugniai atsparaus betono) stipruminėms savybėms.

3.4. Ugniai atsparios rišamosios medžiagos su pavieniais ir kompoziciniu deflokuliantu mikrostruktūros tyrimai skenuojančiu elektroniniu mikroskopu

Tyrimams buvo parinkti bandiniai po terminio apdorojimo 60 °C ir 80 °C temperatūroje su maksimaliais NT ir FS kiekiais (0,3 %) ir su kompoziciniu deflokuliantu, kuriame NT ir FS santykis buvo 1:1. Mikrostruktūros tyrimai atlikti su SEM po bandinių terminio apdorojimo 60 °C temperatūroje parodė, kad bandiniuose su NT (3.19 pav., a) dominuoja stambūs hidratuoto CA agregatai. Kontaklinės zonos tarp SiO_2 mikrodulkių mikrosferų ir CA agregatų nepastebimos. Bandiniuose su FS (3.19 pav., b), priešingai, stebima daugybė kontaktų tarp SiO_2 mikrodulkių mikrosferų ir hidratuotų cemento mineralų. Be to, stebimi naujadarai ant mikrosferų paviršiaus.

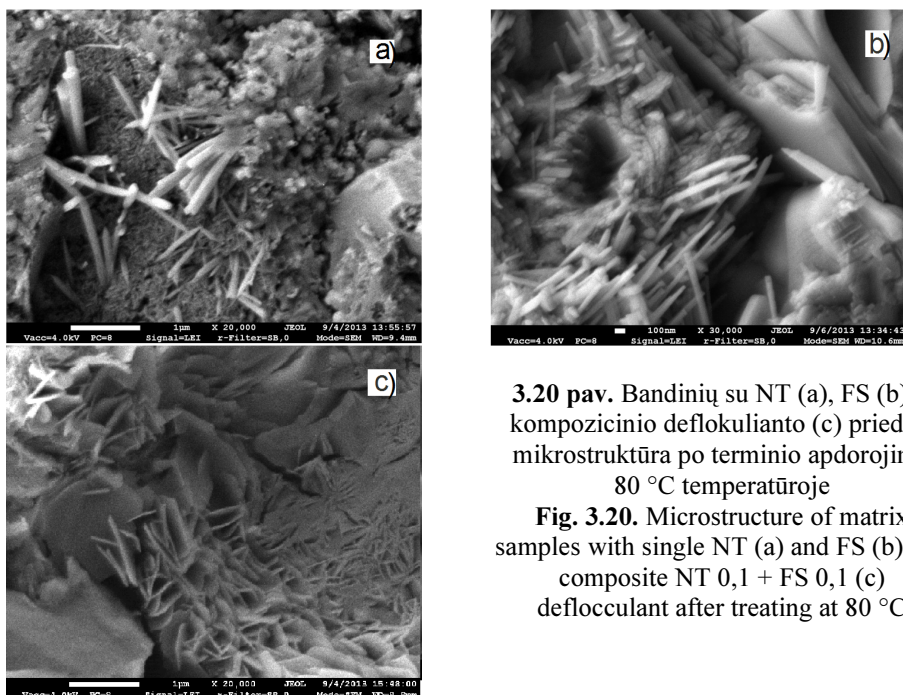
Po bandinių terminio apdorojimo 80 °C temperatūroje jų struktūroje pastebimi skirtumai (3.20 pav.). Bandinio su NT priedu mikrostruktūroje šalia mikrosferų stebimos smulkios žvynų pavidalo plokštelės, radialinės formos AH_3 agregatai ir stambūs kubiniai C_3AH_6 kristalai. Tokių hidratų buvimą patvirtina (Antonovič *et al.* 2013) tyrimai. Analizuojant bandinio su FS priedu mikrostruktūrą, be jau minėtų hidratų stebimos susidariusio stratlingito heksago-

nalinės plokštelės. Bandinio su kompoziciniu deflokuliantu (NT ir FS santykis 1:1) mikrostruktūroje dominuoja stratlingito sankaupos, stebimi C_2AH_8 ir C_3AH_6 kristalai.



3.19 pav. Bandinio su (a) NT ir (b) FS priedais mikrostruktūra po terminio apdorojimo 60 °C temperatūroje

Fig. 3.19. Microstructure of matrix with single (a) NT and (b) FS deflocculant after heat treatment at 60 °C



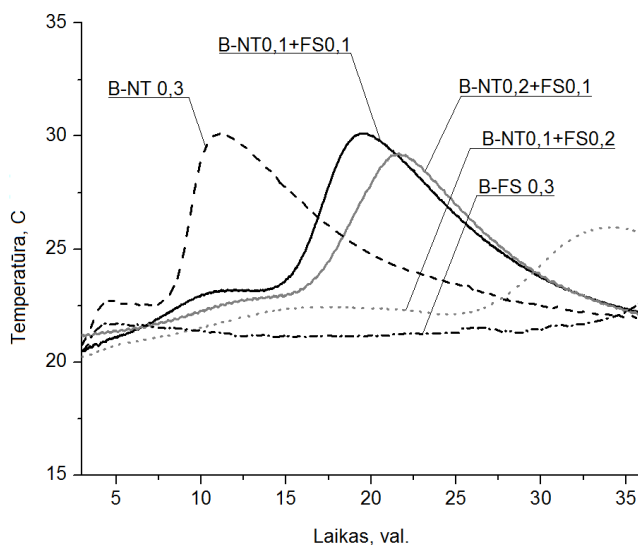
3.20 pav. Bandinių su NT (a), FS (b) ir kompozicinio deflokulianto (c) priedais mikrostruktūra po terminio apdorojimo 80 °C temperatūroje

Fig. 3.20. Microstructure of matrix samples with single NT (a) and FS (b) and composite NT 0,1 + FS 0,1 (c) deflocculant after treating at 80 °C

3.5. Vidutinio cemento kiekio lietinio betono su pavieniais ir kompoziciniais deflokuliantais tyrimai

3.5.1. Poveikio betono teslos hidratacijos eigai įvertinimas

VCKLB teslos hidratacijos eigos tyrimai rodo, kad pavieniai deflokuliantai NT (sudėtis B-NT 0,1) ir FS (sudėtis B-FS 0,1) skirtingai veikia egzoterminės reakcijos maksimumo (EGZO) temperatūrą ir laiką. Su NT priedu EGZO maksimumas (3.21 pav.) pasiekiamas po 15 val., o temperatūra siekia 34 °C. Su FS priedu EGZO maksimumas pasiekiamas po 18 val., o temperatūra siekia 30 °C. Naudojant kompozicinį deflokuliantą, kur priedai naudojami po lygiai (sudėtis B-NT 0,1+FS 0,1), EGZO maksimumas pasiekiamas po 19 val., o temperatūra siekia 30 °C. Kai didinamas NT kiekis (sudėtis B-NT 0,2+FS 0,1), EGZO maksimumas pasiekiamas dar vėliau – po 22 val., o temperatūra siekia 28 °C. Kai didinamas FS kiekis (sudėtis B-NT 0,1+FS 0,2), EGZO maksimumas pasiekiamas jau gerokai vėliau – po 33 val., o temperatūra siekia 26 °C.



3.21 pav. Bandinių su pavieniais ir kompoziciniu deflokuliantu egzotermija esant skirtingam deflokuliantų santykiui ir kiekiui

Fig. 3.21. Exotherm of refractory castable matrix with different amount of single and composite deflocculants

Tokie rezultatai patvirtina struktūrinius tyrimus ir rodo, kad kompozicinis deflokuliantas lėtina hidratacijos procesą, lyginant su pavieniais deflokuliantais.

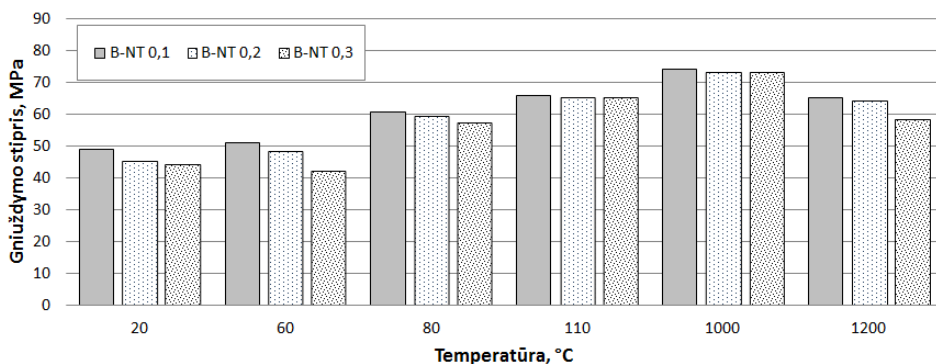
Proceso užlaikymas priklauso nuo deflokulantų tarpusavio santykio kompoziciniame deflokuliantu. Akivaizdu, kad, didinant FS kiekį, galima beveik dvigubai prailginti betono teslos hidratacijos procesą.

3.5.2. Mechaninių betono savybių su pavieniais deflokuliantais įvertinimas

Siekiant ištirti deflokulantų NT ir FS kiekio poveikį VCKLB bandinių stipruminėms savybėms, visose betono bandinių apdorojimo stadijose buvo atlikti gniuždymo stiprio tyrimai. Gniuždymo stipris buvo atliekamas po 3 kietėjimo parų, džiovinimo 60 °C, 80 °C ir 110 °C temperatūroje bei degimo esant 1000 °C ir 1200 °C temperatūrai (3.22–3.23 pav.). Po 3 kietinimo parų bandiniai su NT priedu tarpusavyje nežymiai skiriasi, kai tuo tarpu FS kiekio didinimas sudėtyje ženkliai mažina bandinių gniuždymo stiprį (nuo 45 iki 28 MPa).

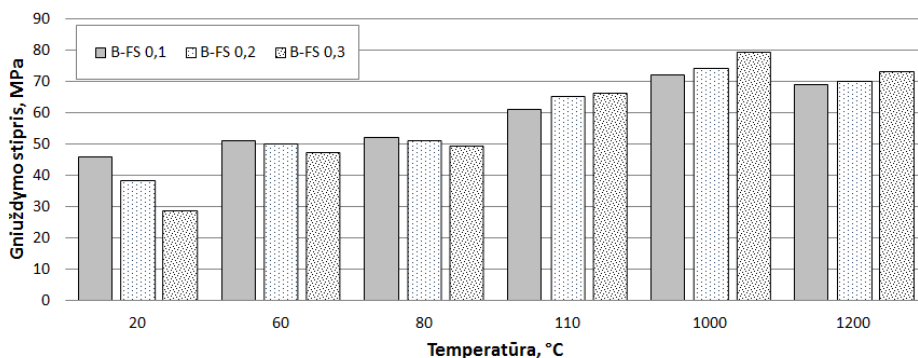
Šiuos rezultatus patvirtina rentgeno tyrimai, rodantys, kad mineralas CA šiame sudėtyse hidratuoja lėčiau. Panašios tendencijos buvo stebimos ir anksčiau. Po džiovinimo 60 °C temperatūroje bandinių su FS priedu stipris gniuždant didėja tuo sparčiau, kuo didesnis FS kiekis bandinyje. Palyginus su rezultatais po kietinimo, stipris atitinkamai padidėja 11 %, 32 % ir 67 %. Bandinių su NT priedu gniuždymo stipris didėjo tik 5–6 %. Po džiovinimo 80 °C temperatūroje betono bandinių su NT gniuždymo stipris padidėja 15–28 %, o bandinių su FS – 6–8 %, palyginus su rezultatais po džiovinimo 60 °C temperatūroje. Tokio bandinių su FS priedu stiprio padidėjimą galima paaiškinti naujų susidarymu (Quillin *et al.* 2001). Taip pat žinoma, kad susidarant stratlingitui kristalizuojasi mažiau C_3AH_6 , struktūra susidaro mažiau poringa ir padidėja stipris (Majumdar *et al.* 1990). Po džiovinimo 110 °C temperatūroje bandiniuose su maksimaliu FS kiekiu stipris gniuždant išaugo maždaug 2 kartus, palyginus su gniuždymo stipriu po kietinimo. Bandiniuose su NT stipris gniuždant padidėjo 35–45 %. Po degimo bandiniuose su FS stebima jau anksčiau pastebėta tendencija – didinant FS kiekį sudėtyje, bandinių stipris gniuždant auga. Taip pat stebima gniuždymo stiprio mažėjimo tendencija bandiniuose didinant NT kiekį.

Galima teigti, kad stratlingito struktūros, susidarančios dehidratacijos proceso metu, sudaro betono matricoje erdvinę struktūrą, kurios padidina stiprį ir mažina vidines įtampas bandinyje degimo metu. Nepriklausomai nuo deflokulianto tipo, didžiausią gniuždomąjį stiprį bandiniai pasiekia po degimo 1000 °C temperatūroje. Nustatyta, kad maksimalios gniuždymo stiprio reikšmės po degimo 1000 °C ir 1200 °C temperatūroje yra aukštesnės bandiniuose su FS nei su NT priedu, gali būti, kad dėl mažesnio bandinių su FS priedu susitraukimo (Goberis *et al.* 2007).



3.22 pav. Betono bandinių su pavieniu NT deflokuliantu gniuždymo stipris po apdorojimo skirtingoje temperatūroje

Fig. 3.22. The compressive strength of refractory castable with different amount of single NT deflocculant



3.23 pav. Betono bandinių su pavieniu FS deflokuliantu gniuždymo stipris po apdorojimo skirtingoje temperatūroje

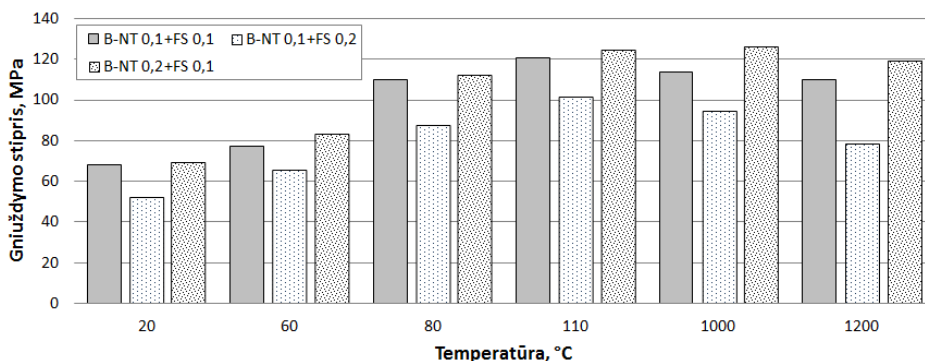
Fig. 3.23. The compressive strength of refractory castable with different amount of single FS deflocculant

3.5.3. Mechaninių betono savybių su kompoziciniu deflokuliantu įvertinimas

VCKLB betono bandinių su kompoziciniu deflokuliantu ir palyginimui pateiktų pavienių NT ir FS (maksimalus kiekis 0,3 %) deflokuliantų gniuždymo stiprio tyrimai buvo atlikti po 3 kietėjimo parų, džiovimo 60–110 °C ir degimo 1000 °C ir 1200 °C temperatūroje.

Tyrimai parodė, kad bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu terminis apdorojimas 60–110 °C temperatūroje leido padidinti stiprį gniuždant beveik 2

kartus (nuo 50–70 iki 100–125 MPa). Bandiniuose su pavieniu NT po apdorojimo minėtose temperatūrose gniuždymo stipris padidėjo 37 % (nuo 45 MPa iki 62 MPa), o bandiniuose su pavieniu FS – padidėjo apytiksliai 2,2 karto (nuo 28 iki 63 MPa). Lyginant tarpusavyje rezultatus gautus su pavieniais ir kompoziciniais deflokuliantais, akivaizdu, kad mineraloginės sudėties skirtumai leidžia užtikrinti aukštesnius gniuždymo stiprio rezultatus, nes bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu susidaro mažiau C_3AH_6 ir daugiau stratlingito (mažėja poringumas ir padidėja stipris), lyginant su bandiniais su pavieniais deflokuliantais. Priklausomai nuo NT ir FS santykio kompoziciniame deflokuliantu po terminio apdorojimo 110 °C temperatūroje, bandinių su pavieniais NT ir FS deflokuliantais gniuždymo stipris sudaro apie 51 % stiprio, gauto B-NT 0,1+FS 0,1 bandiniuose, apie 62 % stiprio, gauto, B-NT 0,1+FS 0,2 bandiniuose ir apie 50 % stiprio, gauto, B-NT 0,2+FS 0,1 bandiniuose. B-NT 0,1+FS 0,2 bandiniuose stebimas gniuždymo stiprio mažėjimas, palyginus su B-NT 0,2+FS 0,1 ir B-NT 0,1+FS 0,1 bandiniais. Tai irgi galima paaiškinti mažesniu stratlingito ir didesniu C_3AH_6 kiekiu betono matricoje. Po degimo 1000 °C temperatūroje bandinių su pavieniais NT ir FS deflokuliantais gniuždymo stipris didėja, o bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu praktiškai nesiskiria nuo gniuždymo stiprio rezultatų po apdorojimo 110 °C temperatūroje. Po degimo 1200 °C temperatūroje visų sudėčių bandinių gniuždymo stipris mažėja, tačiau labiausiai mažėjimas stebimas bandiniuose su pavieniu NT ir B-NT 0,1+FS 0,2 bandiniuose.



3.24 pav. Betono bandinių su kompoziciniu deflokuliantu gniuždymo stipris po apdorojimo skirtingoje temperatūroje

Fig. 3.24. The compressive strength of refractory castable with different amount of NT and FS in composite deflocculant

3.5.4. Betono su pavieniais ir kompoziciniu deflokuliantu tankio įvertinimas

VCKLB betono bandinių tankio matavimai buvo atlikti po 3 kietėjimo parų, džiovinimo 60 °C, 80 °C ir 110 °C temperatūroje bei degimo esant 1100 °C ir 1200 °C temperatūrai.

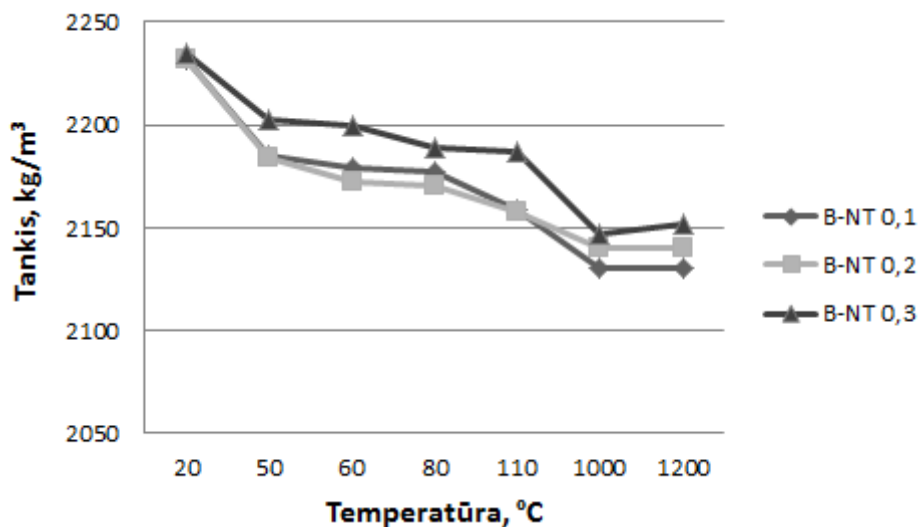
Betono bandiniuose su deflokuliantu NT (3.25 pav.) didžiausias tankio sumažėjimas vyksta po pirminio apdorojimo 50 °C temperatūroje ir sudaro apie 2 % nuo pradinio bandinio svorio. Temperatūroje nuo 50 iki 110 °C tankio sumažėjimas vyksta pakankamai tolygiai. Antras didesnis tankio sumažėjimas (iki 4 % nuo pradinio bandinio svorio) vyksta apdorojant bandinius 1000 °C temperatūroje. Tolimesnis terminis apdorojimas 1200 °C temperatūroje tankiui neturi žymesnio poveikio (iki 0,3 %).

Betono bandiniuose su pavieniu deflokuliantu FS didžiausias tankio sumažėjimas vyksta po pirminio terminio apdorojimo 50 °C temperatūroje ir sudaro apie 3–3,5 % (3.26 pav.). Temperatūroje nuo 50 °C iki 110 °C tankio mažėjimas nežymus. Temperatūroje nuo 110 °C iki 1200 °C tankio sumažėjimas vyksta tolygiai – 0,2–0,5 % nuo pradinio bandinio svorio.

Galima teigti, kad bandiniuose su pavieniais deflokuliantais terminis apdorojimas 20–50 °C temperatūroje skatino tankio mažėjimą dėl nesurišto vandens garavimo, o 50–110 °C temperatūroje dėl surišto vandens išsiskyrimo. Betono bandiniuose su pavieniu deflokuliantu NT stebimi du tankio mažėjimo etapai, o betono bandiniuose su FS deflokuliantu riškiai matomas tik vienas etapas.

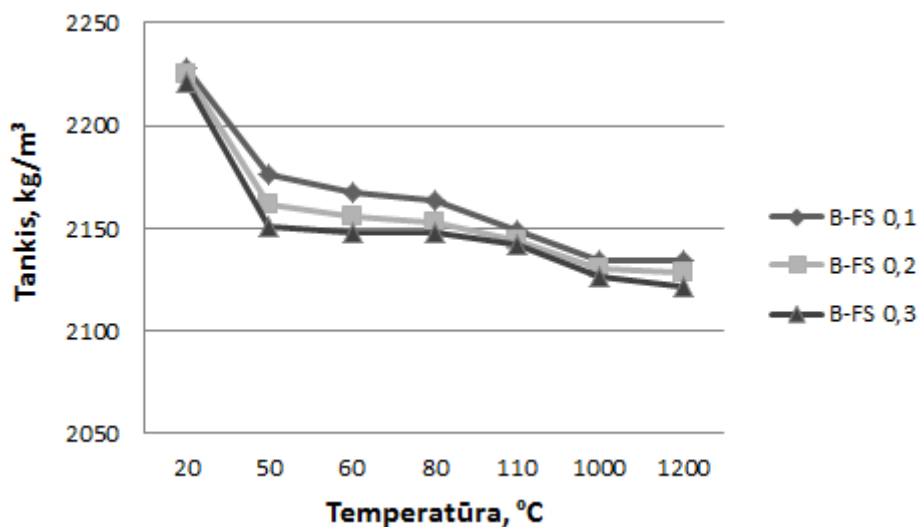
Betono bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu (3.27 pav.) terminis apdorojimas 50 °C temperatūroje priklauso nuo deflokuliantų santykio: kai vyrauja NT, bandinio tankis mažėja lėčiau, o kai vyrauja FS – greičiau. 50–80 °C temperatūroje tankis taip pat kinta priklausomai nuo deflokuliantų tarpusavio santykio. Apie 3 % tankio mažėjimas vyksta 80–1000 °C temperatūros intervale.

Šių tyrimų rezultatai patvirtina gniuždymo stiprio tyrimo metu pastebėtas tendencijas – bandiniuose su pavieniu FS stebimas ženklus stiprio padidėjimas po apdorojimo 60 °C ir 1000 °C temperatūroje, o bandiniuose su pavieniu NT po apdorojimo 80–110 °C ir 1000 °C temperatūroje.



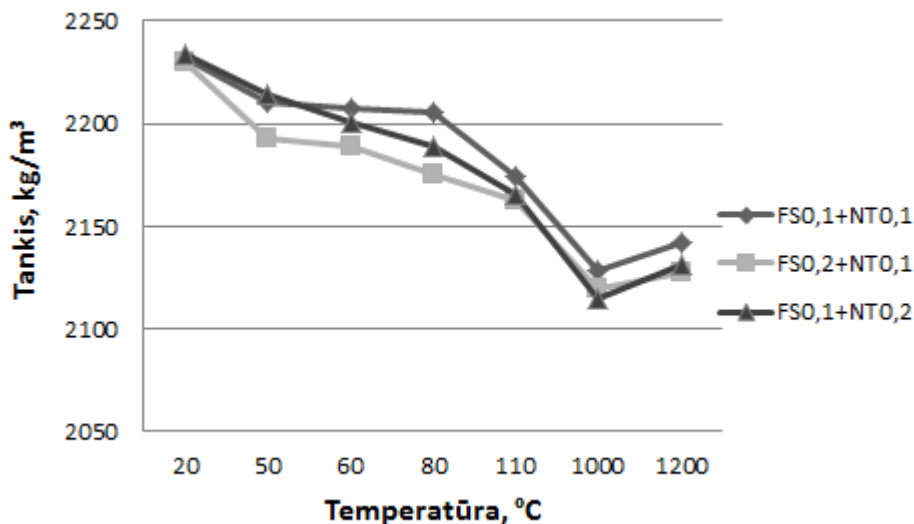
3.25 pav. Betono bandinių su pavieniu NT deflokuliantu tankis esant skirtingoms koncentracijoms po apdorojimo skirtingoje temperatūroje

Fig. 3.25. Density of refractory castable with single NT deflocculant after treatment at different temperatures



3.26 pav. Betono bandinių su pavieniu FS deflokuliantu tankis esant skirtingoms koncentracijoms po apdorojimo skirtingose temperatūrose

Fig. 3.26. Density of refractory castable with single FS deflocculant after treatment at different temperatures



3.27 pav. Betono bandinių su kompoziciniu deflokuliantu tankis po apdorojimo skirtingose temperatūrose

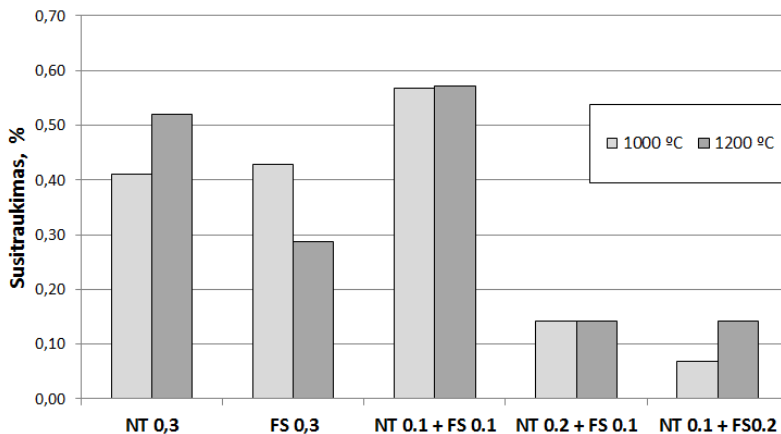
Fig. 3.27. Density of refractory castable with composite deflocculant after treatment at different temperatures

3.5.5. Deformacinių betono su kompoziciniu deflokuliantu savybių įvertinimas

VCKLB betono bandinių susitraukimo matavimai buvo atlikti išdegus bandinius 1000 °C ir 1200 °C temperatūroje. Šiose temperatūrose vyksta sukepimo procesai ir priedų poveikis labiausiai gali pasireikšti bandinių matmenų pokyčiams. Tyrimai parodė (3.28 pav.), kad kiekvienas iš deflokuliantų (bandiniai su pavieniais FS ir NT priedais) skirtingai veikia bandinių susitraukimą, nors vandens kiekis jose buvo vienodas. Po degimo 1000 °C temperatūroje bandinių su pavieniais NT ir FS deflokuliantais matmenys praktiškai nesiskiria, bet po degimo 1200 °C temperatūroje bandinių su NT susitraukimas padidėja iki 0,25 %, o bandinių su FS priedu susitraukimas mažėja ir siekia 0,29 %. Galima konstatuoti, kad po degimo 1200 °C temperatūroje bandinių su FS priedu susitraukimas yra beveik 50 % mažesnis, nei bandinių su NT priedu.

Kai betono bandiniuose naudojamas kompozicinis deflokuliantas ir vandens kiekis bandinių sudėtyje yra mažesnis nei su pavieniais deflokuliantais, bandinių susitraukimas po degimo 1000 °C ir 1200 °C temperatūroje keičiasi. B-NT 0,1+FS 0,2 ir B-NT 0,2+FS 0,1 sudėties bandiniai rodo ženkiai mažesnę

susitraukimą nei B-NT 0,1+FS 0,1. Po degimo 1000 °C temperatūroje B-NT 0,1+FS 0,2 ir B-NT 0,2+FS 0,1 susitraukimas svyruoja nuo 0,07 iki 0,14 %. Galima teigti, kad deflokuliantų santykis kompoziciniame deflokuliantė lemia susitraukimo rezultatus. Vyraujant vienam iš deflokuliantų susitraukimas yra mažesnis nei tais atvejais, kai skirtingų tipų deflokuliantų kiekis bandinyje yra 1:1.



3.28 pav. Betono bandinių su pavieniais NT ar FS ir kompoziciniu deflokuliantu susitraukimas po apdorojimo skirtingose temperatūrose

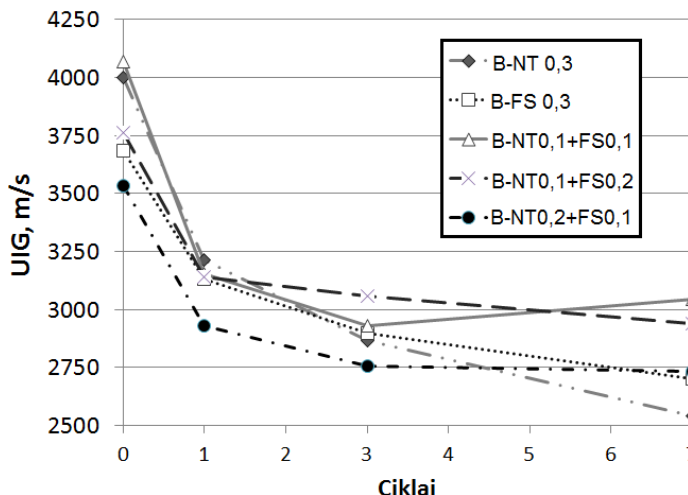
Fig. 3.28. Shrinkage of refractory castable with single deflocculant NT or FS and composite deflocculant after treatment at different temperatures

Taip pat tikėtina, kad mažesniai kompozicinio deflokulianto susitraukimui turėjo įtakos vandens kiekis, kadangi kompozicinių deflokuliantų formavimui buvo naudota 10 % mažiau vandens (kompozicinis deflokuliantas tinkamas reologines savybes leidžia pasiekti su mažesniu vandens kiekiu) nei bandiniams su pavieniais deflokuliantais.

3.5.6. Betono su pavieniais ir kompoziciniu deflokuliantu terminio patvarumo įvertinimas

Betono bandinių terminis patvarumas buvo vertinamas (3.29 pav.) pagal ultragarso impulso sklaidimo greičio (UIG) pokytį bandiniuose po 1, 3 ir 7 terminių ciklų. Tyrimas buvo vykdomas 800 °C temperatūroje cikliška kaitinant ir aušinant iš anksto 800 °C temperatūroje apdegtus betono

bandinius. Didžiausi UIG pokyčiai stebimi po pirmojo – trečiojo kaitinimo-aušinimo ciklo.



3.29 pav. UIG pokyčiai betono bandiniuose su pavieniais NT ar FS ir kompoziciniu deflokuliantu

Fig. 3.29. UPV in refractory castable samples with single NT or FS and composite deflocculant

B-NT 0,3 betono bandiniuose UIG kritimas siekia 37 %, palyginus su UIG vertėmis po degimo 800 °C temperatūroje. B-FS 0,3, palyginimui, UIG kritimas mažesnis ir siekia 27 %. Tai rodo, kad bandinius su NT priedu labiau veikia destrukcijos procesai nei bandinius su FS priedu. Tyrimai rodo, kad betono bandiniai su kompoziciniu deflokuliantu (sudėtis B-NT 0,1+FS 0,1, B-NT 0,1+FS 0,2 ir B-NT 0,2+FS 0,1) turi pranašumą, palyginus su bandiniais su pavieniais deflokuliantais. UIG jose krenta mažiau: B-NT 0,1+FS 0,1 ir B-NT 0,1+FS 0,2 bandiniuose UIG sumažėjo 23 %, o B-NT 0,2+FS 0,1 bandiniuose UIG sumažėjo 32 %. Akivaizdu, kad NT kiekio didinimas kompoziciniame deflokuliantu, skirtingai nei FS kiekio didinimas, skatina bandinių destrukciją.

Apibendrinant galima teigti, kad betono bandiniai su kompoziciniu deflokuliantu mažiau paveikti destrukcijos proceso terminio ciklo metu nei bandiniai su pavieniais deflokuliantais.

3.6. Trečio skyriaus išvados

1. Nustatyta, kad skirtingo tipo deflokuliantai, pasižymintys skirtingomis pH ir elektros laidumo vandens tirpale vertėmis, skirtingai veikia ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešlos baziškumą ir klampą.
2. Nustatyta, kad deflokulianto Castament FS-20 kiekio didinimas ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešloje pastebimai mažina tešlos pH vertes (nuo 10,4 iki 8,2). Deflokulianto natrio tripolifosfato kiekio didinimas praktiškai neturi įtakos tešlos pH rezultatams – pH sudaro 10,4–10,6.
3. Nepriklausomai nuo natrio tripolifosfato ir Castament FS-20 santykio kompoziciniame deflokuliantu tešlos klampa su kompoziciniu deflokuliantu yra mažesnė nei tešlų su pavieniais deflokuliantais. Naudojant kompozicinį deflokuliantą, ugniai atsparios rišamosios medžiagos tešlos reologines savybes galima keisti norima kryptimi. Be to, kompozicinis deflokuliantas leidžia sumažinti ir vandens kiekį mišiniuose.
4. Nustatyta, kad deflokulianto tipas ir kiekis turi įtakos ugniai atsparios rišamosios medžiagos struktūros susidarymui. Kietinimo metu bandinyje su didesniu NT kiekiu susidaro daugiau CAH_{10} , o bandiniuose su didesniu FS kiekiu C_2AH_8 . Terminio apdorojimo metu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje bandiniuose su FS deflokuliantu hidratacijos procesas vyksta greičiau; papildomai susidaro C_2AH_8 ir stratlingitas. Po apdorojimo $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje bandiniuose su FS vyrauja AH_3 , o bandiniuose su NT – tankesnis C_3AH_6 . Dviejų nagrinėjamų deflokuliantų kompozicija leidžia bandinio hidratacijos procesą reguliuoti norima kryptimi – greitinti arba lėtinti, tuo būdu susidaro skirtingi hidratacijos produktai.
5. Nustatyta, kad po 3 kietėjimo parų betono B-NT 0,3 ir B-FS 0,3 bandinių gniuždymo stipris skiriasi – 42 ir 30 MPa. Betono bandinių su kompoziciniu deflokuliantu gniuždymo stipris 15–40 % aukštesnis nei bandinių su pavieniais deflokuliantais. Betono bandiniuose, kur vyrauja NT (sudėtis B-NT 0,2+FS 0,1), gniuždymo stipris siekia 65 MPa, o bandiniuose, kur vyrauja FS (sudėtis B-NT 0,1+FS 0,2), gniuždymo stipris sudaro 50 MPa.
6. Terminio apdorojimo $60\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrose B-FS 0,3 ir bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu stebimas stiprio prieaugis (iki 2 kartų), o B-NT 0,3 bandiniuose stiprio prieaugis siekia tik 30 %.

7. Po degimo 1000 °C ir 1200 °C temperatūroje bandinių su pavieniu NT susitraukimas yra didesnis nei bandinių su pavieniu FS (B-FS 0,3) priedu. Betono bandinių su kompoziciniu deflokuliantu susitraukimas po degimo priklauso nuo tarpusavio deflokuliantų santykio jame. Kai NT ir FS santykis sudaro 1:1 (B-NT 0,1+FS 0,1), susitraukimas didėja, o, kai kompoziciniame deflokuliantu dominuoja vienas iš deflokuliantų (B-NT 0,1+FS 0,2 arba B-NT 0,2+FS 0,1), susitraukimas yra mažesnis nei bandiniuose su pavieniais deflokuliantais.
8. Terminio patvarumo tyrimais nustatyta, kad bandiniai su kompoziciniu deflokuliantu mažiau veikiami destruktijos procesų nei bandiniai su pavieniais deflokuliantais. Nustatyta, kad betono bandiniai su kompoziciniu deflokuliantu, kuriame vyrauja NT, per pirmąjį ir trečiąjį terminį ciklą labiau veikiami destruktijos proceso nei bandiniai, kuriuose vyrauja FS.

Bendrosios išvados

1. Tyrimais nustatyta, kad kompozicinis deflokuliantas (Castament FS-20 ir natrio tripolifosfato kompozitas) daro teigiamą poveikį ugniai atsparaus betono rišiklio savybėms:

1.1. Kompozicinis deflokuliantas 3–5 kartus mažina rišiklio tešlos klampą, lyginant su pavieniu Castament FS-20 ar natrio tripolifosfato deflokuliantu.

1.2. Kompozicinis deflokuliantas pailgina šilumos išsiskyrimą ir lėtina struktūros susidarymą. Daroma prielaida, kad, vyraujant natrio tripolifosfatui kompoziciniame deflokuliantu, vandens molekulės greičiau pasiekia cemento paviršių, jų sąveikos produktai greitai suyra, didesnis vandens kiekis reaguoja su cemento mineralais, todėl daugiausia susidaro CAH_{10} . Kai sudėtyje vyrauja Castament FS-20, cemento dalelių paviršius išlieka ilgiau ir sunkiau nepasiekiamas vandeniui, mažiau vandens molekulių dalyvauja hidratacijoje, todėl dėl vandens trūkumo susidaro C_2AH_8 .

1.3. Kompozicinis deflokuliantas modifikuoja rišiklio akmens struktūrą terminio apdorojimo metu 60–110 °C temperatūroje. Nustatyta, kad rišiklyje su Castament FS-20 be hidratų CAH_{10} , C_2AH_8 , AH_3 ir C_3AH_6 papildomai susidaro stratlingitas. Po apdorojimo 110 °C temperatūroje rišiklyje su Castament FS-20 vyrauja AH_3 , o rišiklyje su natrio tripolifosfatu – C_3AH_6 hidratai. Kompoziciniame deflokuliantu, vyraujant natrio tripolifosfatui riši-

klyje, mineralo stratlingito susidaro daugiau, nes didesnis pradinis CAH_{10} kiekis užtikrina papildomą jo susidarymą terminio apdorojimo metu.

2. Kompozicinis deflokuliantas ženkliai padidina ugniai atsparaus betono fizikines savybes:

2.1. Nustatyta, kad po 3 kietėjimo parų betono bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu gniuždymo stipris ženkliai (15–40 %) didesnis nei bandinių su pavieniais deflokuliantais. Vyraujant natrio tripolifosfatui gniuždymo stipris siekia 65 MPa, o vyraujant Castament FS-20 – 50 MPa, kai tuo tarpu su natrio tripolifosfatu ir Castament FS-20 gniuždymo stipris siekia 42 ir 30 MPa. Per terminį apdorojimą 60–110 °C temperatūroje bandiniuose su kompoziciniu deflokuliantu ir pavieniu Castament FS-20 stebimas ženklus (iki 2 kartų) gniuždymo stiprio padidėjimas, o bandiniuose su natrio tripolifosfatu stiprio prieaugis sudaro tik 30 %. Analogiškos gniuždomojo stiprio tendencijos išlieka ir po terminio apdorojimo 1000–1200 °C temperatūroje.

2.2. Nustatyta, kad po terminio apdorojimo 1200 °C temperatūroje bandinių su natrio tripolifosfatu susitraukimas yra iki 49 % didesnis nei bandinių su Castament FS-20. Bandinių su kompoziciniu deflokuliantu susitraukimas po terminio apdorojimo 1000 °C ir 1200 °C temperatūroje priklauso nuo deflokuliantų santykio kompoziciniame deflokuliantu: kai santykis yra 1:1, susitraukimas didėja ir siekia 0,58 %, o, kai kompoziciniame deflokuliantu vyrauja vienas iš deflokuliantų (2:1), susitraukimas yra mažesnis ir siekia 0,14 %.

2.3. Nustatyta, kad betono bandiniai su kompoziciniu deflokuliantu mažiau veikiami destruktijos proceso terminio ciklo metu nei bandiniai su pavieniais deflokuliantais. Taip pat rezultatai parodė, kad terminiai ciklai labiau pažeidžia betono bandinius su kompoziciniu deflokuliantu, kuriame dominuoja natrio tripolifosfatas.

3. Remiantis moksliniais tyrimais sukurtas naujas ugniai atsparus vidutinio cemento kiekio betonas, kurio sudėtis (masė, %) yra tokia: aliuminatinis cementas – 10, maltas šamotas – 20, šamotas (frakcija 0–5 mm) – 65, SiO_2 mikrodulkės – 5 ir kompozicinis deflokuliantas (natrio tripolifosfatas 0,2 % ir Castament FS-20 0,1 %), kuris pasižymi tokiomis savybėmis:

- gniuždymo stipris po 3 parų kietėjimo sudaro apie 70 MPa, po terminio apdorojimo 110 °C temperatūroje apie 124 MPa, po terminio apdorojimo 1000 °C temperatūroje apie 126 MPa, po terminio apdorojimo 1200 °C temperatūroje apie 119 MPa;
- tankis po 3 parų kietėjimo 20 °C temperatūroje apie 2235 kg/m³, po terminio apdorojimo 110 °C temperatūroje apie 2165 kg/m³, po terminio apdorojimo 1000 °C temperatūroje apie 2115 kg/m³, po terminio apdorojimo 1200 °C temperatūroje apie 2130 kg/m³;

- susitraukimas po terminio apdorojimo 1000 °C ir 1200 °C temperatūroje iki 0,14 %.

Literatūra ir šaltiniai

- Antonovich, V.; Goberis, S.; Pundienė, I.; Stonis, R. 2006. A New Generation of Deflocculants and Microsilica Used to Modify the Properties of a Conventional Refractory Based on a Chamotte Filler. *Refractories and Industrial Ceramics* 47(3): 178–182.
- Antonovič, V.; Pundienė, I.; Stonis, R. 2007. Effect of the Quality of Microsilica on the Flow Properties of Cement Slurry and Characteristics of Low-cement Refractory Concrete on a Chamotte Filler. *Refractories and Industrial Ceramics*. ISSN 1083–4877. *Springer Science Business Media* 48(2): 123–127.
- Antonovič, V.; Šukšta, M.; Pundienė, I.; Stonys R. 2011. Procedural elements in estimation of the thermal shock resistance of different types of refractory concrete based on chamotte filler. *Refractories and Industrial Ceramics* 52(1): 70–74.
- Assis, G.; Parr, C.; Hu, C. 2009. *Improved Additives Systems for Low Cement, High Purity Castables*, *Unitecr Conference, Salvador, Brasil, October*.
- ГОСТ 28874-2004. Огнеупоры. Классификация.
- Bier, T.; Mathieu, A.; Espinosa, B.; Marcelon C. 1995. *Admixtures and their interactions with high range calcium aluminate cement*. Presented at the UNITECR, Japan.
- Bier, T. A.; Bunt, N. E.; Parr, C. 1996. Calcium Aluminate Bonded Castables: Their Advantages and Applications. *Alafar proceeding, Bariloche, Argentina* 2: 73–84.
- Bier, T.; Parr, C. 1996. Admixtures with Calcium Aluminate Cements and CAS Based Castables. *Lafarge Aluminates: presented at the 28th Annual SA Ceramic Society Symposium, Johannesburg*. 1–8.

- Bunt, N.; Revais, C.; Vialle, M. 1997. Additives in calcium aluminate cement containing castables. *Proc Unified Int Conf Refractories, New Orleans*: 1347–1354.
- Bentsen, S.; Seltveit, A. 1990. Sandberg Effect of Elkem Microsilica on conversion of HAC. *Presented at the Midgley Symposium on Calcium Aluminate Cement, London, 9–11 July*.
- Cheung, H.; Chun, B.; Miller, A. 2008. On Understanding the Dispersion Behaviors of Cement Treated with Dispersants. *International Congress; 12th, Chemistry of cement*.
- Ding, J.; Fu, Y.; Beaudoin, J. J. 1994. Effect of Different Inorganic Salts Alkali on Conversion-Prevention in High Alumina Cement Products. *Advanced Cement Based Materials* 4(2): 43–47.
- Ding, J.; Fu, Y.; Beaudoin, J. J. 1995. Stratlingite formation in high alumina cement – zeolite systems. *Submitted to Adv. in Cem. Res. for publication*.
- Edmonds, R. N.; Majumdar, A. J. 1989. The hydration of mixtures of monoclinic aluminate and blastfurnace slag. *Cement and Concrete Research*, 19(5):779–782.
- Evangelista, P.C.; Aluminoso, L.; Parr, C.; Revais, C. 2000. Control of formulation and optimization of self-flow castables based on pure calcium aluminates. *Refractories Applications and News* 7: 14–18.
- Edmonds, R. N.; Majumdar, A. J. 1989. The hydration of mixtures of monoclinic aluminate and blastfurnace slag. *Cement and Concrete Research*, 19(5): 779–782.
- Fu, Y.; Ding, J.; Beaudoin, J. J. 1995 Mechanisms of stratlingite formation in high alumina cement–siliceous material systems. *Accepted for proc. 2nd CANMET/ACI Intl. Sym., Las Vegas, USA, June 11–14*.
- Garsel, D.; Heijden, J.; Kockeey–Lorenz, R.; Kriechbaum, G. 2000. New developments in Calcium Aluminate Cements and in dispersing aluminas for Microsilica-containing Castable Systems. *Presented at XIII Conference on Refractories, Prague, 28–29.03*.
- Goberis, S.; Antonovič, V. 2007. Kaitrai atsparūs šmotbetonai, VGTU.
- García Calvo, J. L.; Alonso, M. C.; Hidalgo, A.; Fernández Luco, L.; Flor-Laguna, V. 2013. Development of low-pH cementitious materials based on CAC for HLW repositories: Long-term hydration and resistance against groundwater aggression. *Cement and Concrete Research* 51: 67–77.
- George, C. M.; 1994. Aspects of calcium aluminate cement, Hydration Proceedings of the Refractories. *Symposium, American Ceramics Society, St. Louis Section, St. Louis*.
- Gessner, W.; Moehmel, S.; Kieser, J.; Haewecker, M. 1990. Investigations of the composition of phases formed in low cement castable during hydration and after thermal treatment. *Proceedings of international symposium Calcium Aluminate Cements, London*. 52–64.
- Goberis, S.; Pundienė, I.; Špokauskas, A.; Wala, T. 2003. Microsilica Tested as a Component for the Binder of a Medium-Cement Refractory Castable. *Refractories and Industrial Ceramics* 44(4): 205–210.
- Goberis, S.; Pundienė, I.; Antonovich, V.; Stonys, R. 2005. Physicomechanical properties of medium-cement refractory castables containing chamotte–silicon

carbide fillers tested for practical applications. *Refractories and Industrial Ceramics* 46(5): 333–337.

Goberis, S.; Pundienė, I.; Antonovič, V. 2005. The effect of sodium tripolyphosphate on the properties of medium-cement refractory castables based on Gorkal-40 cement. *Refractories and Industrial Ceramics* 46(6): 403–408.

Goberis, S.; Antonovich, V.; Pundienė, I.; Stonis, R. 2007. Effect of the Quality of Microsilica on the Flow Properties of Cement Slurry and Characteristics of Low-cement Refractory Concrete on a Chamotte Filler. *Refractories and Industrial Ceramics* 48(2): 123–127.

Goberis, S.; Pundienė, I. 2004. Some Aspects of Influence of Microsilica and Admixtures on Hydration Kinetics of the Alumina Cement „Gorkal-40”. *Materials science (Medžiagotyra)* 10(1): 50–54.

Goberis, S.; Pundienė, I.; Spudulis, E. 2002. Кинетические особенности гидратации алюминатного цемента „Gorkal-40“ в суспензиях с микрокремнеземом и полифосфатом натрия // Цемент и его применение (4): 21–23.

Goberis, S.; Pundienė, I. 2003. Особенности поведения суспензии цемента в зависимости от добавки микрокремнезёма и дефлокулянта // Цемент и его применение: 41–43

Hundere, A.; Mihre, B. 1997. Substitution of reactive alumina with microsilica in low-cement and ultra low cement castables. *Presented at UNITECR 97 in New Orlean, USA, Nov 4–8*.

Hommer, H.; Wutz, K. 2006. Recent developments in deflocculants for castables *In 9–th Biennial Worldwide Congress on Refractories*. 186–191.

Hommer, H. 2009. Polycarboxylate Ether dispersants: Interaction with Microsilica containing lowcement castables. BASF Construction Chemicals GmbH, Trostberg, Germany. *Presented at UNITECR, San Salvador, Brazil*.

Hommer, H. 2007. The effect of polycarboxylate ethers as deflocculants in microsilica containing castables. *Proceedings of the 10th Biennial Worldwide Congress on Refractories, UNITECR'07, Dresden, Germany, September 18–21*: 401–404.

Justnes, H.; Wuyts, F.; Van Gemert, D. 2007. Hardening retarders for massive concrete. *ACI Special Publication* 06/2008; 253(4): 41–56.

Marcadargent, S.; Testud, M.; Bayoux, J. P.; Mathieu, A. 1992. Hydration and Strength of Blends CAC-Fume Silica and Stability of Hydrates. *In Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, vol. W; New Delhi, India*: 651–657.

Mathieu, A. 1993. Aluminous cement with high alumina content and chemical binders. *Presented at „The engineering and Use of Monolithic Refractories South Africa“*, 8 p.

Midgley, H. G.; Bhaskara Rao, P. 1978. Formation of stratlingite, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in relation to the hydration of high alumina cement. *Cement and Concrete Research* 8(2): 169–172.

Myrdal, R. 2007. Accelerating admixtures for concrete. *Concrete innovation Centre. State of the art reports, Norway*: 1–35.

- Myhre, B.; Sandberg, B. 1997. The use microsilica in refractory castables. *Presented at the International Seminar on Monolithic Refractory Materials, Tehran, Iran, Nov. 30–Dec. 1.*
- Myhre, B. 2011. Microsilica containing refractory castables – the influence of additives on placing properties. *Presented at the 47th annual symposium on Additives for monolithics, at St. Louis, USA, March 23–24.*
- Myers, P. 2012. Calcium Aluminate Cements – Hydration of Calcium Aluminate Cements, *CERAM Research Ltd.*
- Moehmel, S.; Gessner, W. 2001. The influence of microsilica on the course of hydration of monocalcium aluminate. *Proceedings of the international conference on calcium aluminate cements, Edinburgh, Scotland: 319–330.*
- Monsen, B.; Seltveit, A. 1984. Effect of Microsilica on Physical Properties and Mineralogical Composition of Refractory Concretes *Advances in Ceramics. New Developments in Monolithic Refractories 13.*
- Monsen, B.; Seltveit, A. 1985. New Developments in Monolithic Refractories. *Advances in Ceramics 13. The Am. Ceram. Soc. Inc. Columbus, Ohio: 201–210.*
- Monosi, S.; Troli, R.; Collepardi, M. 1997. High alumina cement-silica fume mixtures in the presence of superplasticizers. Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. *Proceedings fifth CANMET/ACI International Conference, Rome, Italy. 615–635.*
- Monosi, S.; Troli, R.; Coppola, L.; Collepardi, M. 1996. Materials and Structures/Matériaux et Constructions. Vol. 29, December. 639–644.
- Majumdar, A. J.; Singh, B.; Edmonds, R. N. 1990. Hydration of mixtures of “Ciment Fondu” aluminous cement and granulated blast furnace slag. *Cement and Concrete Research 20(2): 197–208.*
- Monosi, S. High alumina cement-silica fume mixtures in the presence of superplasticizers. Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete/S. Monosi, R. Troli, M. Collepardi // *Proceedings fifth CANMET/ACI International Conference, Rome, Italy, 1997. 615–635*
- Kalpokaite-Dičkuvienė, R.; Čėsnienė, J.; Matulionienė, V.; Antonovič, V. 2009. Influence of microsilica additive on thermal conductivity of refractory fireclay-based castable. *Energetika 55(2): 116–120.*
- Кашеев И. Д. (Kasheev I. D.); Земляной К. Г. 2005. Регуляторы реологических свойств неформованных огнеупоров. *Новые огнеупоры 9: 44–48.*
- Kashcheev, I. D.; Zemlyanoi, K. G. 2012. Effect of different surfactants on the properties of aluminosilicate concrete. *Refractories and Industrial Ceramics 53(4) November.*
- Kashcheev, I. D.; Zemlyanoi, K. G.; Kormina, I. V.; Markova, S. V. 2011. Effect of surfactants on aluminosilicate refractory properties, *Novye Ogneupory 3: 139–146.*
- Korhonen, C. 2002. Off-the-shelf antifreeze admixtures. *Technical Report TR02-07. US Army Corps of Engineers, Engineer Research and Development Center. 38.*
- Krause, O.; Cöllerefractories, D.; Schaffhauser, H.; Jahn, D. 2012. Setting Kinetics of High-dispersed Refractory Castables, *WORLDFORUM 4.*
- Nilforoushan, M. R.; Talebiaan, N. 2007. The Hydration Products of a Refractory Calcium Aluminate Cement at Low Temperatures Iran. *J. Chem. Chem. Eng. 26(3).*

- Oliveira, I. R.; Pandolfelli, V. C. 2009. Castable matrix, additives and their role on hydraulic binder hydration. *Ceramics International* 01/2009. 35(4): 1453–1460.
- Oliveira, I. R.; Studart, A. R.; Valenzuela, F. A. O.; Pandolfelli, V. C. 2003. Setting behavior of ultra-low cement refractory castables in the presence of citrate and polymethylacrylate, *Journal of the European Ceramic Society*.
- Otroj, S.; Nilforushan, M. R.; Daghighi, A.; Marzban, R. 2010. Impact of dispersants on the mechanical strength development of alumina-spinel self-flowing refractory castables. *Ceramics – Silikáty* 54(3): 284–289.
- Otroj, S.; Nilforoushan, M. R.; Marzban, R. 2009. The effect of additives on the properties of high alumina low-cement self-flowing castables *Ceramics – Silikáty* 53(1): 42–47.
- Palou, M.; Majling, J.; Dovál M.; Kozanková, J.; Chandra Mojumdar, S. 2005. Formation and stability of crystallohydrates in the non-equilibrium system during hydration of sab cements. *Ceramics – Silikáty* 49 (4): 230–236.
- Parker, K. M.; Sharp, J. H. 1982. Refractory calcium aluminate cements, *Tran. Br. Ceram. Soc.*, 81(2): 35–42.
- Парр, К. (Parr, С.); Симонен, Ф.; Ли Бинь; Вермейер, К. 2005. Влияние состава огнеупорного бетона и типа алюминаткальцевого цемента на реологические и механические свойства НЦОБ при низких температурах окружающей среды. Lafarge Aluminates. *Представлено на Международной конференции огнеупорщиков и металлургов Москва, 14–15 апреля с. 6.*
- Parr, C.; Spreafico, E. 1997. Calcium Aluminate Cements (CAC) for monolithic refractories. *1st Monolithic conference, Tehran*, 10 p.
- Parr, C; Lievin, M.; Wohrmeyer, Ch.; Alt, Ch. 2007. Optimization of the Hardening Properties of Refractor Castables Using Nondestructive Techniques to Measure Early Age Properties. *Int. J. Applied Ceramic Technology*, 4(6): 524–534.
- Patentas RF 2331617, № 2006128675/03, Дунаева, М. Н.; Гришпун, Е. М.; Гороховский, А. М.
- Peng, H.; Myhre, B.; Olaf Roszinski J. 2007. Influence of microsilica on properties of bauxite-based castables. *Elkem Materials A/S*.
- Plank, J. 2004. Current developments on concrete admixtures in Europe. In: Y. Guo, W. Tan, J. Guo Eds. *Proceedings of the Symposium „Chemical Admixtures in Concrete“. Dalian, China 8–11 August 2004. Beijing: China Machine Press: 13–27*
- Plank, J.; Schroeﬂ, C.; Gruber, M.; Lesti, M.; Sieber, R. 2009. Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers in Ultra-High. Strength Concrete: The Importance of PCE Compatibility with Silica fume. *Journal of Advanced Concrete Technology* 7(1): 5–12.
- Pundienė, I.; Goberis, S.; Stonys, R.; Antonovič, V. 2005. The Influence of various plastizing elements on hydration and physical-mechanical properties of refractory concrete with porous fillers. *Proceedings of XV conference on refractory castables, Prague: 86–95.*
- Pundienė, I.; Antonovič V., Stonys R. 2010. The influence of Hybrid Defloculant on Hardening Process of Refractory MCC-type Castables. *Chemic Materials*, 62(3): 382–385.

- Pundienė, I.; Goberis, S.; Antonovič, V.; Stonys, R. 2007. Study of the possible application of low quality microsilica in medium cement heat-resistant concrete with deflocculant Castament FS 20. *Refractories and Industrial Ceramics* 48(4): 298–302.
- Ramachandran, V. S. 1996. *Concrete Admixtures Handbook, 2nd Ed.– Properties, Science and Technology*, Cambridge University Press, New Jersey, USA, 1107 p.
- Rodger, S.; Double, D. 1984. The chemistry of hydration of high alumina cement in the presence of accelerating and retarding admixtures. *Cement and Concrete Research* 14(1): 73–82.
- Routschaka, G.; Daichennolt, D. M.; Wutz, K. 2000. New plasticizer for ultralow cement (ULCC) andalusite and bauxite castables. *Interceram* 49, <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=1512719> (žiūrėta 2013-04-04).
- Roar, M. 2007. Retarding admixtures for concrete: state of the art, *Report No. SBF BK A07035*: 1–35.
- Sakai, E.; Yamada, K.; Ohta, A. 2003. Molecular structure and dispersion–adsorption mechanisms of comb–type superplasticizers used in Japan. *Journal of Advanced Concrete Technology* 1 (1): 16–25.
- Seyerel, J. 2007. Use of Polycarboxylate Ethers to Improve Workability of Castables. *BASF Construction Polymers GmbH* <http://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/streamer?fid=348631>
- Tozzi, N. 2012. Deflocculants: A Detailed Overview, el. prieiga per <http://digitalfire.com>
- Turiziani, R. 1984. The Chemistry of cement and concrete. *Academic Press*, London, 1: p. 243.
- Valdielievre, B.; Wohrmeyer, C.; Parr, C. 2002. Application of calcium aluminate cement (CAC) to dense low water demand refractory castables. *Presented at IREFCON, India*.
- Wohrmeyer, C.; Al, Ch.; Kreuels, N.; Parr, Ch.; Viealle, M. 1992. Calcium aluminate aggregates for use in refractory castables. *35 th American ceramic society symposium, St. Lois, Missouri, 1999*, p.12.
- Wohrmeyer, Ch.; Simonin, F.; Parr, Ch. 2008. New types of dense deflocculated calcium aluminate bonded castables with enhanced installation properties. *Interceram* 57(3): 181–185
- Šiaučiūnas, R.; Štuopys, A. 1998. *Ugniai atsparios medžiagos*, Kaunas, Technologija.
- Wutz, K. 2001. Advanced Polymers for Monolithic Refractories. *Proceedings of the Biennial Worldwide Congress on Refractories UNITECR*: 85–97.
- Wutz, K. 2001. Advanced polymers for monolithic refractories. *Unified International Technical Conference on Refractories. Mexico: The Latin American Association of Refractories Manufacturers*: 892–903.
- Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Sawaki, D. 1997. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, *Cement and Concrete Research* 27(1): 37–50.

Ukrainczyk, N.; Vbros, N.; Siputis, J. 2012. Influence of metal chloride salts on calcium aluminate cement hydration. *Advances in Cement Research* 24(5): 249–262.

Василик, П. Г.; Голубев, И. В. 2003. Особенности применения поликарбоксилатных гиперпластификаторов Melflux®. *Конференция „Baltimix“*.

Василик, П. Г. 2003. Новын диспергаторы (дефлокулянты) для производства огнеупорных бетонов. *Новые огнеупоры* 8: 28–31.

Quillin, K.; Osborne G.; Majumdar, A.; Singh, B. 2001. Effects of w/c ratio and curing conditions on strength development in BRECEM concretes. *Cement and Concrete Research* 31: 627–632.

Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

Pundienė, I.; Antonovič, V.; Stonys, R.; Aleknevičius, M.; Demidova-Buizininė, I.; Gailius, A. 2012. The effect of deflocculants on the structure and physical-mechanical properties of fireclay refractory castables, *Materials science (Medžiagotyra)* 18(4): 390–395. (Thomson ISI Web of Science).

Stonys, R.; Antonovich, V.; Pundiene, I.; Skripkyunas, G.; Demidova-Buizinenė, I. 2012. Effect of temperature on the curing of medium-cement refractory concrete with a composite deflocculant, *Refractories and Industrial Ceramics* 52(6): 414–418. (Thomson ISI Web of Science).

Demidova-Buizinenė, I.; Pundiene, I. 2014. Effect of amount of deflocculant on change in physicomachanical properties of medium-cement heat-resistant concretes during drying and heat treatment, *Refractories and Industrial Ceramics* 55(2): 121–127. (Thomson ISI Web of Science).

Стонис, Р.; Анотонович, В.; Пундиене, И.; Скрипкюнас, Г.; Демидова-Буйзинене, И. 2011. Влияние температуры на процесс твердения среднецементного жаростойкого бетона с композиционным дефлокулянтном, *Новые огнеупоры* 11: 50–54.

Демидова-Буйзинене, И.; Пундиене, И. 2014. Влияние количества дефлокулянта на изменения физико-механических свойств среднецементных жаростойких бетонов в процессе сушки и термообработки, *Новые огнеупоры* 3: 134–141.

Straipsniai kitose leidiniuose

Pundienė, I.; Antonovič, V.; Stonys, R.; Demidova-Buizininė, I. 2011. Development of refractory concrete for extreme conditions, in *5th Baltic conference on silicate materials (BaltSilica)*, 23–25 May 2011, Riga, Latvia. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Conference Series: Materials science and engineering 25: 1–9. Bristol: IOP Publishing Ltd.

Пундиене, И.; Демидова-Буйзинене, И.; Волочко, А. 2014. Исследование влияния композиционного дефлокулянта на свойства жаростойкого бетона на шамотном заполнителе, *Инновационные технологии и экономика в машиностроении. Сборник трудов V международной научно-практической конференции в 2-х томах. 22–23 мая 2014 г.* 2: 230–235.

Summary in English

Formulation of the problem

Nowadays dynamic industrial development cannot be imagined without new refractory castables, that would correspond to strict exploitation requirements, implementation to energetic devices and objects. The need of such substances in the evolving field of chemical, energetic, building, mining and raw-materials processing industries constantly grows. Complicated refractable castables installation and exploitation conditions necessitate making regulable-qualities refractory castables, that is why refractory castables with reduced cement ratio are presented in various industrial areas. In contrast to usual refractory castables, that contain large amount of expensive aluminate cement, new refractory castables are notable for denser structure, lesser poriness and several times higher strength. In the technology of such castables various active mineral and ultradispersive supplements and chemical additives are used. Due to them both especial castable mass rheological characteristics and hardened castable physical-mechanical properties are achieved. Recently, while creating new refractory castables and ameliorating their processing technology, there have been synthesized new generation deflocculants-nanomodifiers, which basis are polycarboxylate esters, various ultradispersive and chemical additive mixtures, not only acting as deflocculants, but also regulating structure forming process. However, their mechanism of action is not thoroughly investigated and developed, their successful application requires specific conditions, special creation of high-quality refractory castables' components. For wider practical application new, detailed studies are necessary.

Relevance of the thesis

In the near future our world will face fossil fuel lack problem. As nature resources diminish, there is a tendency to focus on renewable fuel sources that is why it is planned to build energetic devices in Lithuania, designed specially to operate on regional renewable fuel. Somewhere such devices have already been built. During burning process of traditional fuel, energetic devices lining is being much less harmed, then while burning renewable fuel, because in these devices increased intensity fuel burning technologies are used (e.g. "Bubbling boiling layer"). During burning process fuel, together with inert substance (0.4–3.0 mm size sand), actively "boils" in the stream of cold-hot air, very active warmth exchange (temperature is up to 1000–1500 °C) takes place, aggressive burning products interact with the device lining, gas and solid particles contribute to its wearing-off, mechanical and thermal factors damage lining.

In case of wood, ashes are left, which can contain up to 15% of alkaline substances, which diffund into lining and react with its minerals, thus damaging it. Furthermore, when not all fuel is being burnt, CO gas forms, which is notable for its aggressive corrosive impact on refractory substances. Traditionally all refractory castables are expensive and in such circumstances – not long-living, while fixing them requires notable material and time investment.

All complex of mentioned factors, showing complicated conditions of exploitation, requires creating especial strength, longevity and resistance materials. That is why large need in refractory castables, adopted to exploitation in energetic devices, that use renewable fuel, is prognosed. Moreover, new technologic long-living refractory castables creating is timeless problem.

If one would decide to cope with this problem and get better quality characterized refractory castables, several directions can be chosen: to diminish cement ratio in castable, to use expensive, high-quality nano-, ultradispersive and large-sized aggregates or to use deflocculants, that modify rheological properties.

The use of deflocculants and ultradispersive supplements, while processing refractory castables, is associated with technological breakthrough in this field and with the improvement of castables' operating capacity. For creation of new refractory castables deflocculant supplements, which can modify not only castable rheological characteristics, but also the time of hydration, structure formation during hardening process and physical-mechanical characteristics, while being exposed to high temperatures, are needed. New effective tool for controlling refractory castable properties, that is so far not sufficiently described in the literature, is a mixture of different deflocculants (composite deflocculant). Due to particular deflocculants combination synergistic action not only good rheological castable characteristics, but also significantly higher strength and longevity properties, in contrast to castable with single deflocculant, are achieved. As it can be concluded out of undertaken preliminary study, this difference has been brought to light exactly after drying, during which compression strength of the castable with composite deflocculant have reached 140–160 MPa, whereas of the castable with single deflocculants – 60–80 MPa. Single deflocculants' impact on refractory castable rheological and physical characteristics is

well-investigated, while there are only few studies dedicated to composite deflocculants, and those do not fully describe their mechanism of action.

Object of the thesis

The object of investigation in this study is RC binder with composite deflocculant and RC, created on the basis of the former.

Aim of the thesis

The Aim of the thesis is to investigate the mechanism of action of composite deflocculant on rheological characteristics and structure of refractory binder, which is composed of cement, microsilica, water and create long-living RC, which would achieve better strength characteristics.

Objectives of the thesis

To achieve the objective of study, it is necessary to accomplish following tasks:

1. To choose deflocculants, which would modify rheological properties and ensure the least dynamic viscosity of RC binder, composed of cement, microsilica and water;
2. To investigate the impact of different type single and composite deflocculant on RC binder, composed of cement, microsilica and water, hydration processes, heat emission and structure formation;
3. To investigate different type single and composite deflocculant impact peculiarities on hardened RC binder, composed of cement and microsilica and water, mineral composition after thermal exposure in 60–110 °C temperature;
4. To investigate composite deflocculant impact on the created RC physical and mechanical properties and elicit tendencies, that would allow to predict RC strength, thermal shock resistance, and other characteristics.

Research methodology

Basic characteristics of refractory castable in this study were determined according to LST EN 1927:2004 standards. For samples structure assessment scanning microscopy, rentgenography, ultrasound analysis methods were used. For assessment amount of heat release during hydration of samples the differential calorimetry and exothermic process temperature evaluation methodics were used.

Scientific novelty of the thesis

During the process of working on dissertation following results, that are new to engineering science, were got:

1. Composite deflocculant impact on the viscosity of refractory binder, composed of cement, microsilica and water, was investigated;
2. The mechanism of interaction between refractory binder and different type single and composite deflocculant was brought into light;
3. The impact of different types of single and composite deflocculant on the mineral composite of refractory binder, composed of cement, microsilica and water, after hardening and drying, was clarified;
4. New refractory castable with composite deflocculant, characterized by 2 time's higher compression strength, compared to castable with single deflocculants, was created.

Practical value of research findings

Study results can be used for processing different refractory linings for energetic devices, biologic boiler facilities, industrial heating power-units, furnaces.

Defended statement

Composite deflocculant is active modifier of refractory castable binder, allowing for regulating and controlling the characteristics and structure of the refractory castable, created on its basis.

Approval of the research findings

Dissertation topic is printed in 7 scientific articles. Three of them are in Thomson Reuters Web of Knowledge database and a reference to ISI Web of Science with a citation index (Pundiene I. *et al.* 2012; Stonys R. *et al.* 2012, Demidova-Buizininė I. *et al.* 2014); another one of them – in scientific journal in *ISI Proceeding* database (Pundiene I. *et al.* 2011); one of them are refereed in international databases (Stonys R. *et al.* 2011); one – in referended science journal (Demidova-Buizininė I. *et al.* 2014) and the last one is published in a peer-reviewed Journal of the International Conference (Pundienė I. *et al.* 2014).

Results of the research of this dissertation were published in seven scientific conferences which took part in Lithuania and abroad:

- Conference of Young Scientists “*Lithuania without science – Lithuania without future*”, Vilnius 2010;
- International conference „*The International Conference of Refractorists and Metallurgists*“ Moscow 2011, 2013;
- International conference „*The 5th Baltic Conference on Silicate Materials BALTSILICA 2011*“ Riga, 2011;
- International conference „*53rd International Scientific Conference Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni*“ Riga 2012;

- International conference „*Materials Science*“ Kaunas 2011;
- International conference „*Innovative Technologies and Economics in Engineering*“ Yurga, Russian Federation 2014.

Structure of the dissertation

Dissertation consists of introduction, three chapters and a summary. The work consists of 90 pages excluding summary in English and annexes, with 36 figures and 13 tables. There are usages of the 90 references in the dissertation.

1. Review oh the literature on the subject of refractory castables with deflocculants

There is wide variety of additives available in contemporary production of refractory castable (RC). It is common practice to utilize specially prepared expensive fillers, various nano-additives and deflocculants. The choice of deflocculants is very wide in the market, however, usually they are used in castable not according to scientific data, thus affecting quality of the end product. Traditionally used deflocculants (sodium tripolyphosphate, sodium polyphosphate, sodium hexamethylphosphates, lithium carbonate etc.) have short-term impact on the rheological properties of castable. Usage of deflocculants in larger quantities significantly slows down the process of hydration. As a result, compressive strength after hardening is significantly smaller, compared to the samples with lower amounts of deflocculants.

In recent years, variety of deflocculants was developed on the base of polymer polycarboxylate esters (PCE). They are divided into PCE1–PCE4 groups, according to their structure of polymer (“comb” structure) and different lengths of the side chains. According to primary data, mentioned deflocculants are actively involved in the process of hydration, thus affecting not only the rate of hydration, but also the formation of hydration products, but this process has not been fully explored yet. Preliminary studies show, that promising research direction of the new RC improvers is deflocculant mixture (composite deflocculant) creation. Synergistic effect of deflocculants in composite deflocculant provides not only good rheological properties of RC, but significantly higher strength and durability characteristics.

2. Review of raw materials and methods of research

For investigations Cement Gorkal 70 (G70), RW Fuller-grade microsilica (SiO_2) and 145 BOS brand fireclay containing were used. Sodium tripolyphosphate $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (NT) was selected as additive accompanied with PCE based deflocculants Castament FS-20 (FS).

For samples structure assessment scanning microscopy was used SEM JEOL JSM-7600F, X-ray diffraction studies were carried out DRON-7, UPV measurement were performed with Pundit 7. For assessment of heat emission during hydration of samples differential calorimetry was used Toni CAL III; dynamic viscosity measurements were performed with vibro viscometer SV-10. Exothermic process temperature was measured according Alcoa methodology. Thermal cycles with heating to 800 °C and cooling between two water-cooled metallic plates was performed according to the VGTU TMI technique. For RC binders hydration kinetics, structure, microscopy and X-ray studies 10 same compositions (G70, SiO₂, distilled water) at ratio of (2.33:1:0.9), were prepared. Deflocculant amount in RC binder compositions is pointed in Table S1. RC compositions are given in Table S2. Refractory concrete composition.

Table S1. Samples labeling, deflocculant amount and their ratio

Marking	Sodium tripolyphosphate (NT), %	Castament FS-20 (FS), %
0	-	-
NT 0,3	0,3	-
FS 0,3	-	0,3
NT 0,1 + FS 0,1	0,1	0,1
NT 0,2 + FS 0,1	0,2	0,1
NT 0,3 + FS 0,1	0,3	0,1
NT 0,1 + FS 0,2	0,1	0,2
NT 0,1 + FS 0,3	0,1	0,3

Table S2. Refractory concrete composition in %

Labeling	Cement	SiO ₂	Fireclay ground	Fireclay (0-5 mm)	NT	FS	Water
B-NT 0.1	10	5	20	65	0.1	-	8.5
B-NT 0.2	10	5	20	65	0.2	-	8.5
B-NT 0.3	10	5	20	65	0.3	-	8.3
B-FS 0.1	10	5	20	65	-	0.1	8.5
B-FS 0.2	10	5	20	65	-	0.2	8.5
B-FS 0.3	10	5	20	65	-	0.3	8.3

Continued Table S2

B-NT 0.1+ FS 0.1	10	5	20	65	0.1	0.1	7.5
B-NT 0.2+ FS 0.1	10	5	20	65	0.2	0.1	7.5
B-NT 0.1+ FS 0.2	10	5	20	65	0.1	0.2	7.5

3. Composite deflocculant efficiency assessment

Comparative research of the composite deflocculant efficiency as RC binder paste showed (Fig. S1) that regardless of the NT and FS deflocculant ratio in the paste, viscosity of the composite deflocculant is 3–5 times less than using single deflocculant.

Increasing the amount of NT in composite deflocculant increases, but increasing the amount of FS decreases paste viscosity. These trends can be explained by the fact that in water NT reacts with cement minerals, and create a thin film on the surface of the cement, resulting in the cement particle surface charge changes from positive to negative, and the particles repel from each other. However, this effect is short-living, produced film is unstable and water reaching the surface of the cement particles increases the viscosity of the paste. Principle of operation of FS is based on the electrostatic rejection of cement particles and additional spatial repellent effect. The operational composite deflocculant plasticising effect expectancy is up to 35 minutes, because the resulting film (for NT effects) quickly decomposes and loose cement particles surface react with the surface FS, thus ensuring a longer plasticising effect. The research shows that using a composite deflocculant and modification deflocculant NT and FS ratios can change rheological properties of RC binder in the desired direction.

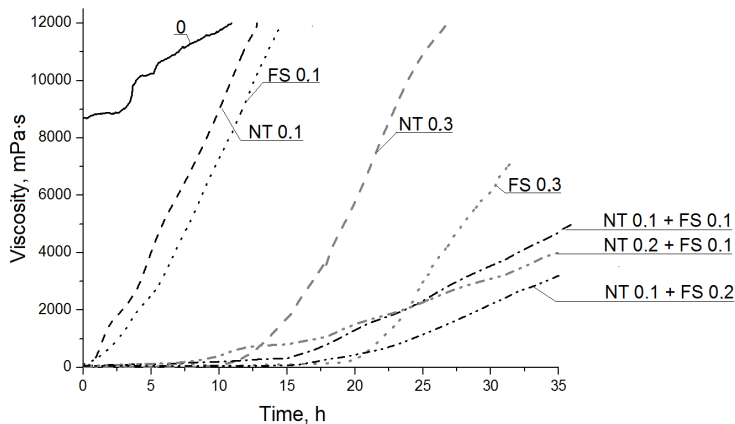


Fig. S1. Viscosity of RC binder paste with single NT and FS and different ratio of them in composite deflocculant

Calorimetry research of RC binder (Figs S2–S3) shows that increasing the amount of FS (in composite deflocculant) allows to reach the effect of the main heat release from 2.5 to 4.5 hours later than in RC binder with composite deflocculant NT 0.1+FS 0.1. Then the heat release rate decreases from 14 W/kg to 8 W/kg. However, compared to single FS data, increasing its proportion in the composite deflocculant allows for increasing heat emission and main heat release effect. Increasing the amount of NT in composite deflocculant allows to achieve the effect of the main heat release 2–2.5 hours quicker than in NT 0.1+FS 0.1 and the heat release rate decreases slightly. Compared to the samples with single NT heat release rate data (18 W/kg), the increase of NT amount in composite deflocculant reduces heat release rate up to 14 W/kg.

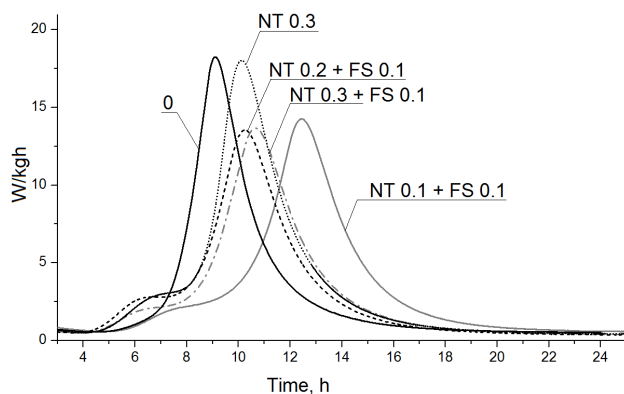


Fig. S2. The heat release rate of the RC binder with single NT and composite deflocculant according to NT ratio in composite deflocculant

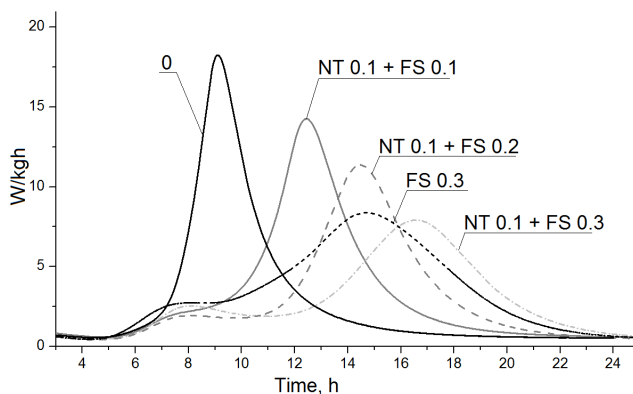


Fig. S3. The heat release rate of the RC binder with single FS and composite deflocculant according to FS ratio in composite deflocculant

These trends can be explained by different mechanisms of both deflocculants. FS molecules absorbed on the surface of the cement particles and resulting layer prevents water molecules to reach the cement particles and slows hydration process. In contrary to FS, NT forms a short-living film around the cement particles in water solution and after its decomposition cement surface quickly reacts with water and heat release process goes faster. Higher FS content in composite deflocculant slowing down water adsorption on the short-living film free surface of the cement and reduce heat release in RC binders.

X-ray analysis has shown (Fig. S4), that in samples with NT and FS additive, which hardened at 20 °C, CA, CAH_{10} and C_2AH_8 minerals were found. There is a strong trend, that in samples with NT predominates CAH_{10} , while in samples with FS – C_2AH_8 . In samples with composite deflocculant CAH_{10} and small amount of C_2AH_8 are found.

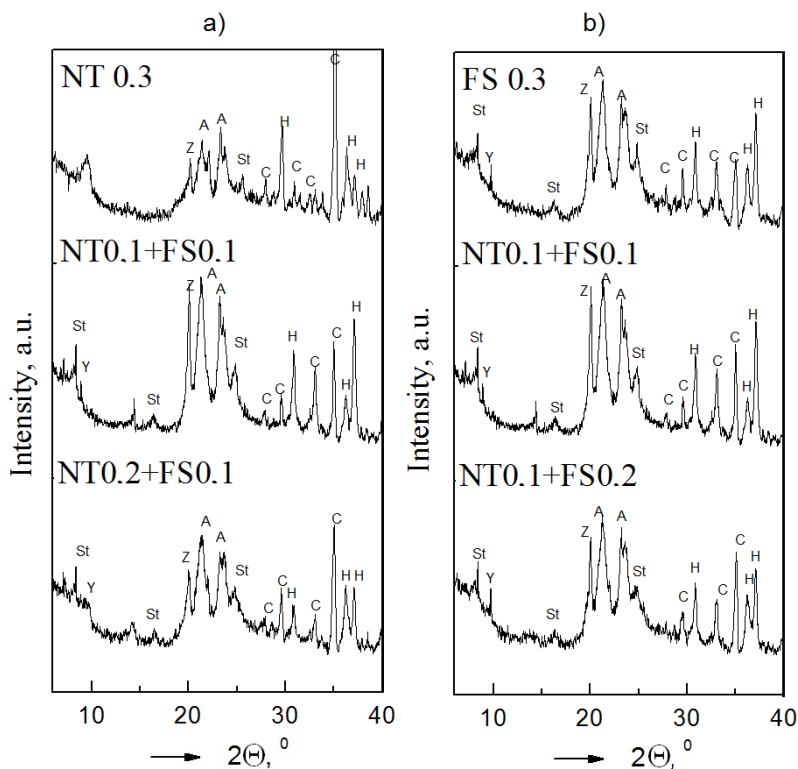


Fig. S4. X – rays of samples with single NT, FS and composite deflocculant amount and types (NT – a), FS – b)) after treatment at 60 °C, when C – CA, H – CA_2 , Y – C_2AH_8 , A – AH_3 , Z – C_3AH_6 , St – C_2ASH_8 , O – CAH_{10}

Increasing NT amount in composite deflocculant samples makes CA hydration slower, decreases the formation of C_2AH_8 . In contrast, increasing FS amount increases

the formation of C_2AH_8 , and less CAH_{10} is created. In samples with composite deflocculant increasing NT amount decreases C_2AH_8 formation, whereas increasing FS amount acts contrarily. It seems that when the amount of any deflocculant is being increased, their effect on the hydration process and products increases, too. When NT predominates, water molecules in the binding paste reach cement surface faster (the precipitate degrades fast) and CAH_{10} is formed. When FS predominates, the surface of cement is being covered in precipitate for longer time, water molecules need more time to reach cement, so, due to the lack of water, C_2AH_8 is formed.

After treating samples at 60 °C temperature (Fig. S4) in all compositions is seen marked decrease of CA, in the samples with composite deflocculant without C_2AH_8 , C_3AH_6 , AH_3 and C_2ASH_8 is seen additional CAH_{10} formation. Increasing FS amount in the samples with composite deflocculant, is observed prevalence of C_3AH_6 and AH_3 , while C_2ASH_8 amount diminishes. Increasing NT amount in the samples, AH_3 amount increases, while the amount of C_3AH_6 and C_2ASH_8 diminishes. More intense formation of C_3AH_6 and C_2ASH_8 is observed in samples, where FS predominates. Increasing NT amount in samples, C_3AH_6 and AH_3 ratio changes from 1:1 to 1:2, this proves the fact of denser structure formation. Increasing the amount of FS in samples, the change of C_3AH_6 and AH_3 ratio is not marked – from 1:1 to 1:0,7.

The compressive strength tests of RC (Fig. S5) specimens with composite and single NT and FS deflocculants (the maximum amount of 0.3%) were carried out after 3 days of treatment at 60–110 °C, firing at 1000 °C and 1200 °C temperatures. Treatment at 60–110 °C led to a nearly 2-fold increase of compressive strength (from 50–70 MPa to 100–125 MPa) in the samples with composite deflocculant. In the samples with single NT compressive strength increased from 45 to 62 MPa and for samples with single FS from 28 to 63 MPa.

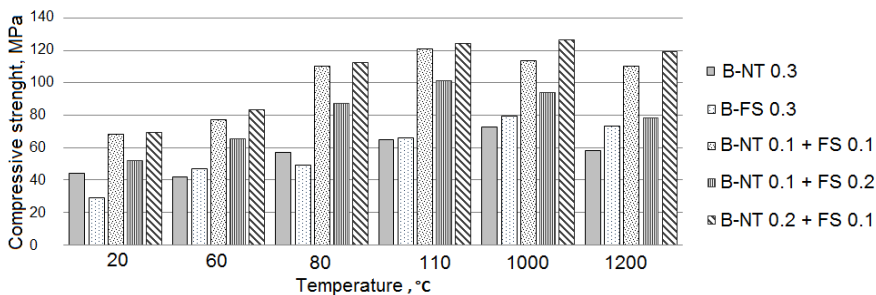


Fig. S5. The compressive strength of RC with single NT, FS and composite deflocculant with (according to NT and FS ration)

Depending on NT and FS ratio in composite deflocculant, after treatment at 110 °C, compressive strength of the samples with single deflocculants amounted 51% of the strength of B-NT 0.1+FS 0.1 samples, about 62% of the strength of B-NT 0.1 + FS 0.2 samples and about 50% of the strength of B-NT 0.2 + FS 0.1 samples. After treatment at 1000 °C for samples with single NT and FS deflocculants compressive strength increases, while composite deflocculant samples' compressive strength remains

unchanged. After treatment at 1200 °C for all compositions samples compressive strength decreases, but the greatest decrement is observed in B-NT 0.3 and B-NT 0.1+FS 0.2 samples. It seems that differences in mineralogical composition (fewer C_3AH_6 and more stratlingite) allow for higher compressive strength results for samples with composite deflocculant.

Thermal shock resistance assessment by UPV results has shown (Fig. S6) that the RC samples with NT are more prone to destruction processes, than the samples with FS (Fig. S6). RC samples with composite deflocculant (B-NT 0.1+FS 0.1, B-NT 0.1+FS 0.2 and B-NT 0.2+FS 0.1 compositions) have an advantage in comparison to the samples with single deflocculant. B-NT 0.1+FS 0.1 and B-NT 0.1+FS 0.2 samples UPV parameter decreased by 23%, while B-NT 0.2+FS 0.1 UPV decreased by 32%. It is clear that increasing the amount of NT in composite deflocculant (differently than FS amount increasing) promotes the destruction of samples.

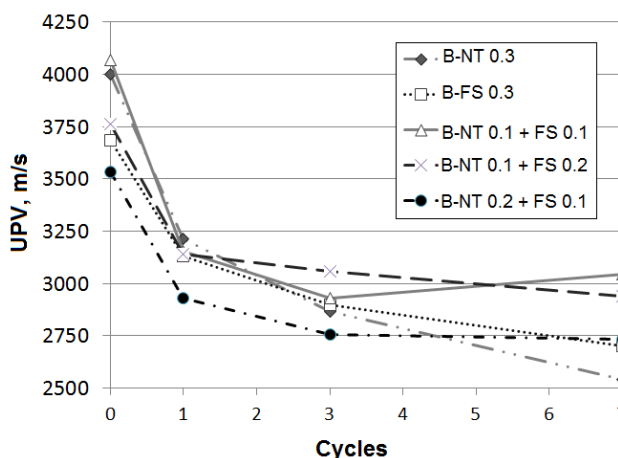


Fig. S6. UPV in RC samples with single NT or FS and composite deflocculant according to NT and FS ratio

General conclusions

1. It was found, that composite deflocculant (consisting of Castament FS-20 and sodium tripolyphosphate) reduces RC binder properties:

1.1. Composite deflocculant reduces the viscosity of the RC binder 3–5 times, compared to single FS or NT deflocculant containing RC binder. The lowest binder viscosity is achieved by mixing FS and NT in a ratio of 1:2.

1.2. Composite deflocculant prolongs the heat release and slowest the formation of the structure. It is assumed that prevalence of NT in composite deflocculant water molecules quickly reaches the surface of the cement, so the interaction products decompose more rapidly and greater amount of water reacts with the cement minerals,

forming mainly CAH_{10} . When FS predominates the cement particle's surface lasts longer and harder to reach the water, less water molecules are involved in hydration because of the lack of water, so more C_2AH_8 is being formed.

1.3. Composite deflocculant modifies the structure of the RC binder during heat treatment in 60–110 °C temperature range. It was found that in case of binder FS in addition to hydrates CAH_{10} , C_2AH_8 , AH_3 , C_3AH_6 there is also stratlingite, and after treatment at a temperature of 110 °C in case of binder FS dominates AH_3 and in case of binder with NT – C_3AH_6 hydrates. Prevalence of NT in composite deflocculant promotes greater mineral stratlingite production in binder, because higher initial amount of CAH_{10} ensures the formation of additional amount of stratlingite during heat treatment.

2. RC binder significantly increases the RC physical properties:

2.1. It was found that after 3 days of curing RC specimens with composite deflocculant has shown the compressive strength significantly (15–40%) higher, than samples with single deflocculant. Prevalence of NT means that compressive strength reaches 65 MPa, and prevalence of FS means that compressive strength reaches 50 MPa, while with single NT and FS compressive strength is 42 and 30 MPa respectively. During the thermal treatment at 60–110 °C temperature in samples with single FS and composite deflocculant is observed significant (up to 2-fold) increase of the compressive strength, however, in samples with NT gain only 30% of strength. Compressive strength increases due to mineralogical changes (stratlingite generation also C_3AH_6 and AH_3 ratio changes). Analogous trends of compressive strength values remain after the heat treatment at 1000–1200 °C temperatures.

2.2. It was found that after the heat treatment at a temperature of 1200 °C samples with single NT shrinkage is 49% higher than of the samples with single FS. Samples with composite deflocculant shrinkage after heat treatment at 1000 °C and 1200 °C depends on the ratio of composite deflocculant. The ratio of 1:1 seems to increase shrinkage value up to 0.58%, and in composite deflocculant with ratio (2:1) shrinkage is less and seeks 0.14%.

2.3. It was found that the RC samples with composite deflocculant are less affected by the destruction process during thermal cycling, than the samples with single deflocculant. It was found that thermal cycles affect more RC samples containing composite deflocculant with the prevalence of NT.

3. On the basis of this research, a new medium cement content of the RC was developed, with the following composition (wt. %). Aluminous cement – 10, ground chamotte – 20, chamotte (fraction 0–5 mm) – 65, microsilica – 5, composite deflocculant (NT 0.2% and FS 0.1%), having the following characteristics:

- compressive strength after 3 days of curing – 69 MPa, after thermal treatment at 110 °C temperature – 124 MPa, at 1000 °C – 126 MPa, at 1200 °C – 119 MPa;
- density after 3 days of curing at 20 °C – 2230 kg/m³, after thermal treatment at 110 °C – 2165 kg/m³, at 1000 °C – 2115 kg/m³, at 1200 °C – 2130 kg/m³;
- shrinkage after thermal treatment at 1000 °C or 1200 °C – 0.14%.

Priedai¹

A priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijoje skelbtą medžiagą mokslo daktaro disertacijoje

B priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos

¹Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

Irina DEMIDOVA-BUIZINIENĖ

KOMPOZICINIO DEFLOKULIANTO POVEIKIS UGNIAI
ATSPARAUS BETONO STRUKTŪRAI IR SAVYBĖMS

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
Medžiagų inžinerija (08T)

INFLUENCE ON REFRACTORY CASTABLE PROPERTIES
AND STRUCTURE OF COMPOSITE DEFLOCCULANT

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,
Materials Engineering (08T)

2014 12 23. 10,0 sp. l. Tiražas 20 egz.
Vilniaus Gedimino technikos universiteto
leidykla „Technika“,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius,
<http://leidykla.vgtu.lt>
Spausdino UAB „Baltijos kopija“
Kareivių g. 13B, 09109 Vilnius